

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»

УДК 54.021+54.04+54.057+620.184

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри ТЕХВ

\_\_\_\_\_  
О.В. Лінючева  
(підпис) (ініціали, прізвище)  
“ ” \_\_\_\_\_ травня 2020р

**Магістерська дисертація**

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія  
спеціалізації Електрохімічні технології неорганічних та органічних  
матеріалів  
на тему: Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей твердих  
електролітів на основі гідратованих гетерополікислот

Виконав: студент \_\_\_\_\_ II курсу, групи ХЕ-81мн

|   |                   |
|---|-------------------|
| _____<br>Матвєєв Олександр Михайлович<br>(прізвище, ім'я, по батькові)  | _____<br>(підпис) |
| Науковий керівник _____ професор, д.т.н., Лінючева О.В.<br>(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) | _____<br>(підпис) |
| Консультант _____ доцент, к.т.н., Косогін О.В.<br>(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали)    | _____<br>(підпис) |
| Рецензент _____<br>(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)                       | _____<br>(підпис) |

Засвідчую, що у цій  
магістерській дисертації немає  
запозичень з праць інших  
авторів без відповідних  
посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

Спеціалізація Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ТЕХВ

О.В. Лінючева  
(підпис)(ініціали, прізвище)

«\_\_\_» травня 2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

Матвєєву Олександрю Михайловичу

1. Тема дисертації Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей твердих електролітів на основі гідратованих гетерополікислот

науковий керівник дисертації Лінючева Ольга Володимирівна, д.т.н., професор,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р. № \_\_\_\_\_

2. Строк подання студентом дисертації 11 травня 2020 р.

3. Об'єкт дослідження гідратовані гетерополікислоти з протонною провідністю на основі сполук стибію

4. Предмет дослідження вплив умов синтезу гідратованих гетерополікислот на їх фізико-хімічні властивості

5. Перелік завдань, які потрібно розробити аналіз наявних в літературі методів синтезу твердих електролітів на основі гідратованих гетерополікислот; напрацювати зразки за низкою методів синтезу; провести рентгенофазове та електронно-мікроскопічне дослідження отриманих зразків; дослідити вплив методики синтезу на електрохімічні властивості твердого електроліту

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень

7. Орієнтовний перелік публікацій 4 тез доповідей та подано до опублікування 1 статтю Scopus

8. Консультанти розділів дисертації

| Розділ                   | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                  |
|--------------------------|---|----------------|------------------|
|                          |   | Завдання видав | Завдання прийняв |
| Експериментальна частина | Косогін О.В., доцент                      |                |                  |

9. Дата видачі завдання 03 лютого 2020 р.

#### Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації            | Строк виконання етапів магістерської дисертації | Примітка |
|-------|--|---|----------|
| 1     | Літературний огляд   | 03.02–28.02.2020 р.                             | виконано |
| 2     | Отримання зразків твердого електроліту                     | 02.03–20.03.2020 р.                             | виконано |
| 3     | Проведення рентгено-фазового аналізу                       | 23.03–24.04.2020 р.                             | виконано |
| 4     | Проведення електронно-мікроскопічного дослідження          | 23.03–24.04.2020 р.                             | виконано |
| 5     | Дослідження електрохімічної поведінки твердих електролітів | 23.03–24.04.2020 р.                             | виконано |
| 6     | Аналіз отриманих результатів                               | 27.04–04.05.2020 р.                             | виконано |
| 7     | Оформлення магістерської дисертації                        | 04.05–15.06.2020 р.                             | виконано |

Студент

(підпис)

О.М. Матвеев

(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації \_\_\_\_\_  
(підпис)

О.В. Лінючева \_\_\_\_\_  
(ініціали, прізвище)

## РЕФЕРАТ

Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей твердих електролітів на основі гідратованих гетерополікіслот. Матвеев О.М. – Київ: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», ХТФ, гр. ХЕ-81мн.

Магістерська дисертація, 2020 рік, кількість сторінок –106 с., рисунків – 32, таблиць – 9, літературних джерел – 98. В магістерській дисертації проведено літературний пошук методів синтезу, фізико-хімічні властивості твердих електролітів на основі гідратованих гетерополікіслот.

Проведено синтез таких твердих електролітів. Встановлено структурні формули, кристалографічні групи, параметри елементарної комірки отриманих гетерополікіслот. Методом скануючоїелектронної мікроскопії встановлено морфологію твердого електроліту, яка визначається методикою синтезу. Показано вплив відносної вологості на електропровідність твердого електроліту. Методом циклічної вольтамперометрії визначено величину вікна електрохімічної стабільностіта встановлено придатність до застосування синтезованих зразків полісурм'яної кислоти в електрохімічних системах для отримання неорганічних речовин.Оцінено питому концентрацію протонів у твердому електроліті. Запропоновано методику синтезу фосфат-полісурм'яної кислоти, що характеризується підвищеною електропровідністю та стабільністю. Перевірено можливість застосування твердого електроліту в мембранному електролізі добування водню. Запропоновано застосування синтезованих зразків твердого електроліту в хімічних сенсорах, які являють собою хімічні джерела струму з газовою деполяризацією визначуваним компонентом.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ТВЕРДИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ, ГЕТЕРОПОЛІКИСЛОТА, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ГІДРАТ ПЕНТАОКСИДУ СТИБІЮ, ПОЛІСУРМ'ЯНА КИСЛОТА.

## Synthesis and physicochemical properties investigation of solid electrolytes based on hydrated heteropolyacids

Matvieiev O. – Kyiv: «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», ChTF, ChE- 81mn. Master's dissertation, 2020, number of pages - 105, figures - 32, tables - 9, sources - 98.

Scientific and technological development requires the creation of new materials with specified properties. A prospective material for chemistry and solid-state physics is solid electrolytes with ionic conductivity based on heteropolyacids. Creating a solid electrolyte with high electrical conductivity will solve a number of practical issues. Solid electrolytes (SE) have become widely used in highly efficient and environmentally friendly fuel cells, electrochemical sensors, electrochromic systems, organic synthesis. As solid electrolytes are second type conductors, electrical conductivity is due to ions. The high-conductivity electrolytes which the charge transfer is carried out by protons. Scientific interest in proton conductivity is related to the characteristics of hydrogen ions: anomalous mobility, small size and mass, the absence of an electron shell. The study of the mechanism of proton transport in SE is complicated by the simultaneous influence on their physical and chemical properties of many factors. The parameters of transport are determined by the characteristics of crystalline and microstructure and depend on the external conditions: temperature, humidity and others. There are a wide range of compounds that have proton conductivity. The proton conductivity of heteropolyacids is due to the high concentration of protons involved in transport. There are two perspectives on the conductivity of inorganic heteropolyacids. Some authors believe that they should be referred to as "globular" hydrates. The other is that the water molecules are located in the structure and then the proton conductivity depends on the structural features. The electrical conductivity of heteropolyacids depends essentially on the number of water molecules. Removing of protons leads to sharp decrease in conductivity.

One promising compound in which proton conductivity is observed is polyantimony acid (PAA, antimony pentoxide hydrate, antimony acid, polyantimony acid). PAA also has ion-exchange properties, is quite persistent in the environment, inert to radiation. The last property of PPA allows to create devices based on it that will be able to work in radiation-contaminated environments. Therefore, antimony pentoxide hydrate is a promising material and needs further investigation. There is no single theory in the literature regarding the effect of synthesis conditions on the physicochemical properties, and the method for producing highconductivity PAA, which is why practicing high-conductivity PAA is an urgent task. Relationship with working with scientific programs, plans, topics. Master's thesis was being carried out pursuant to a of the state budget applied development №2209п "Sensory means of environmental monitoring and technological principles of water purification on the basis of the latest nanodispersed adsorption materials" at Department of Electrochemical Productions Technology of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute The purpose of this work is to study the physicochemical properties of solid electrolytes based on hydrated heteropolyacids and to create a technique for the synthesis of solid electrolytes with specified properties. To achieve this goal it is necessary to solve the following problems: – to synthesize samples of solid electrolyte according to the methods available in the literature; – to establish the structural formula and morphology of the obtained samples; – to investigate the influence of humidity on the conductivity; – determine the size of the electrochemical stability of the solid electrolyte; – determine the exchange capacity of the solid electrolyte as an indicator of ionic conductivity; – to establish the possibility of using synthesized samples of solid electrolytes as a component of electrochemical systems.

The object of study - hydrated heteropolyacids of antimony with proton conductivity. The subject of the study is the influence of the conditions of synthesis of hydrated heteropolyacids on their physical and chemical properties. Research Methods. Both physical and electrochemical methods were used in the work: X-ray powder diffractometry, scanning electron microscopy, cyclic

voltammetry, chronoamperometry, pH-metry. Scientific novelty. The influence of the synthesis method on the chemical composition, morphology and proton conductivity of the solid electrolyte based on the hydrate of the heteropolyacid of antimony is established. The possibility of using such a solid electrolyte in electrochemical energy converters is shown. The practical significance of the results obtained. It is established that the value of the "electrochemical stability window" allows the use of the hydrobromic acid hydrate of antimony as a solid electrolyte in the cell to produce hydrogen. The technique of synthesis of phosphate-polyantimonic acid, which is characterized by high electrical conductivity and sustainability, is proposed. The use of synthesized samples of solid electrolyte in chemical sensors, which are chemical sources of current with gas depolarization, is suggested. Test results. The results of the research on the topic of the master's thesis have been tested at the VII International Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists in Chemistry and Chemical Technology (Kyiv, 2018), XX International Scientific and Technical Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists "Chemistry and Modern Technologies" (m. Dnipro, 2019), The International Competitive Tender of Students' Research Papers on Certain Disciplines (Kremenchuk, 2019), 4th ISE Satellite Student Regional Symposium on Promotional Materials and Processes in Applied Electrochemistry (Kyiv, 2019), XXI International Scientific and Practical Conference "News of Modern Science" (Vinnytsia, 2019), XXII International Scientific Conference active Internet conference: "Science and Education: Achievements and Development Strategies" (Dnipro, 2019). Publications. Under the topic of the master's thesis, 4 abstracts were published and the article was published in English in Hydrated Antimonic Acid as a Solid

Electrolyte in Materials Today: Proceedings, which is a part of Scopus scientific-metric database. Structure and scope of work. The master's thesis consists of an introduction, four sections, conclusions, a list of references and annexes. The total volume of 105 pages, the main text occupies 78 pages, including 9 tables, 32 figures and 5 annexes. The list of references includes 98



references. The first section provides a literary overview of the state of development of solid electrolytes based on the hydrate of heteropolyacids: a general classification of solid electrolytes; solid protons with proton conductivity; proton transfer mechanisms; structure of hydrated heteropolyacids; thermal stability of hydrated heteropolyacids; the influence of conditions on the amount of conductivity of the solid electrolyte; methods of synthesis of hydrated heteropolyacids; methods for modifying the structure of heteropolyacids; possible applications of solid electrolytes based on the hydrate of heteropolyacids. Heteropolyacids are characterized by a fairly high electrical conductivity under normal conditions. Proton solid electrolytes have the highest electrical conductivity due to the anomalous diffusion of protons. This will allow them to create different systems based on them, including electrochemical sensors and fuel cells. An assessment of the possibility of creating such systems can be made by examining the electrochemical behavior of the solid electrolyte by the method of polarization curves. It is also advisable to establish the influence of the synthesis technique on the magnitude of the electrical conductivity, crystallographic structure. The second section describes the method of synthesis of heteropolyacids and methods of investigation of their physicochemical properties: X-ray powder diffractometry, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, chrono amperometry, pH-metry. The diagram of an apparatus for a study on working of electrochemical systems is presented. The third section shows the influence of synthesis conditions on the structure, morphology, electrochemical stability, electrical conductivity, specific proton concentration. Analyzing the influence of the synthesis method on the physicochemical properties of the solid electrolyte on the basis of heteropolyacid antimonate can be stated: depending on the method of synthesis it is possible to obtain a solid electrolyte

of varying degrees of crystallization, stability, structural and chemical composition; the PPA-1 sample has the best reproducibility due to the simplest synthesis technique; the best solid electrolytes for use in applied electrochemistry are samples PAA-1, PAA-6, PAA-8; samples of PAA-2, PAA-3, PAA-4, PAA-5,

PAA-7 do not meet the requirements for solid electrolyte due to low and unstable electrical conductivity and require verification in electrochemical systems whether they can provide a minimum for electrochemical reactions. The fourth section shows the possibility of using a solid electrolyte based on the heteropolyacid hydrate in two types of electrochemical systems: electrolysis and a chemical current source. The possibility of using solid electrolyte in chemical current sources with gas depolarization and in an electrochemical cell for hydrogen production is shown. The best solid electrolyte from the samples obtained was PAA-7 hydrobromic acid hydrate of stibium modified with orthophosphoric acid. Phosphate ions act as hydration-retaining agents that provide high and stable conductivity of the solid electrolyte. General conclusions The chemical formula of heteropolyacids and its modifications, which had the form  $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_{42}$ ,  $\text{HSbO}_3 \cdot 1,62\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,15\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$ , are identified. The method of X-ray phase analysis showed that almost all of the obtained samples are crystalline or partially crystalline with amorphous inclusions; belong to the Fd-3m or Pm-3 crystallographic group with the following primitive cell parameters  $a = b = c = 10.3 \dots 10.36 \text{ \AA}$  and  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . The influence of heat treatment in the technological regulation of heteropolyacid production is revealed, it clearly shows on SEM-images, while the crystallinity of the precipitate is increased and the crystal sizes are reduced. The comparison of samples with heat and without heat treatment showed that the latter is the adhesion of crystals due to the large amount of water and such samples were amorphous and larger and the effect of the modifier is noticeable in the case of orthophosphoric acid - as a result very fine sediment, prone to sticking is formed.

The electrical conductivity of the obtained samples of heteropolyacids was measured and its high stability over time was shown. The electrical resistivity is inversely proportional to the humidity of the environment. The electrochemical behavior of heteropolyacids was explored. The cyclic voltammograms allowed to determine the "window" of electrochemical stability of all obtained samples, which exceeds 1.5 V. The absence of transient oxidation states of antimony in

heteropolyacids is proved. The exchange capacity of samples of heteropolyacids, which is in the range of 2.2... 3.0 mmol [H<sup>+</sup>]/g, was defined. It was identified that in the case of a sample of heteropolyacid obtained through lithium carbonate with heat treatment, the value was 0.9 mmol [H<sup>+</sup>]/g. The possibility of using heteropolyacids as a solid electrolyte in a chemical current source with chlorine depolarization is shown. The metrological characteristics of the sensitive elements of the chlorine sensor based on heteropolyacids have been studied. It was explored the sample obtained by hydrolysis in water is characterized by a small value of normalization of the current signal less than 3  $\mu\text{A/ppm}$  and the transient time exceeded 80 s. The sample obtained through lithium carbonate with heat treatment showed a satisfactory value of the normalization of the current signal of almost 4  $\mu\text{A/ppm}$  and the transient time is less than 40 s. The sample obtained by hydrolysis in phosphoric acid is characterized by even better values of normalization of the current signal more than 6  $\mu\text{A/ppm}$  and a speed of less than 30 s. The prospect for the use of heteropolyacids as a membrane as a component of the cell in the production of hydrogen is shown. It is demonstrated its use as membranes have advantages over diaphragm electrolysis of alkali or acid.

List of publications on the topic of the master's thesis:

1. Alabut O. Proton conductivity of polysulfuric acid / Alabut OG, Matvieiev O., Kosohin O. // VII International Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists in Chemistry and Chemical Technology, April 2018: abstracts reports. - Kyiv, Ukraine, 2018.
2. Matvieiev O. Hydrated polyantimonic acid as a solid electrolyte / Matveyev O., Kosohin O., Linyucheva O. // The first volume of abstracts of the XI International scientific and technical conference of students, postgraduate students and young scientists "Chemistry and modern technologies". Dniepero - 2019.
3. Matvieiev O. Application of expert methods in estimating the prospects of engineering development / Matvieiev O., Podlisna O. // XXXI International

Scientific and Practical Internet Conference "News of Modern Science". - Vinnitsa, June 03, 2019. - Part 2, p. 100, P - 78-80.

4. Matvieiev O. Water electrolysis using solid electrolyte / Matvieiev O., Kosohin O. // International Scientific and Practical Internet Conference "Science and Education: Achievements and Development Strategies: XXII": Abstracts, Zaporizhzhya, November 4, 2019 - Part 1. - Dnipro: NGO "NOC", 2019 - 22-25 p.
5. Kosohin O. Hydrated Antimonic Acid as a Solid Electrolyte / Kosohin O., Matvieiev O., Linyucheva O. // Materialstoday: Proceedings – in press.

## ЗМІСТ

|   |    |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І                    |    |
| ТЕРМІНІВ .....  | 16 |
| ВСТУП .....   | 17 |
| РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....                                   | 21 |
| 1.1 Класифікація твердих електролітів .....                         | 21 |
| 1.1.1 За впорядкованістю структури .....                            | 21 |
| 1.1.2 За типом дефектів у структурі .....                           | 23 |
| 1.1.3 За характером електропровідності .....                        | 25 |
| 1.1.4 За типом носія заряду .....                                   | 26 |
| 1.1.5 За діапазоном робочих температур .....                        | 27 |
| 1.1.6 За геометрією .....   | 28 |
| 1.2 Протонні тверді електроліти .....                               | 28 |
| 1.2.1 Водневий зв'язок .....  | 29 |
| 1.2.2 Механізми перенесення протону .....                           | 30 |
| 1.3 Властивості та методи синтезу гідратованих гетерополі кислот на |    |
| основі стибію .....   | 31 |
| 1.3.1 Структура гідратованих гетерополікислот стибію .....          | 31 |
| 1.3.2 Термічна стабільність гідратованих гетерополікислот стибію.   | 34 |
| 1.3.3 Електропровідність та перенос струму у гідратованих           |    |
| твердих електролітах на основі гетерополікислот стибію .....        | 36 |
| 1.3.4 Методи синтезу гетерополікислот стибію .....                  | 40 |
| 1.3.5 Модифікація гетерополікислоти стибію різними елементами .     | 42 |
| 1.3.6 Можливі галузі використання твердих електролітів .....        | 45 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ .....                                 | 50 |
| 2.1 Реактиви, використані в роботі .....                            | 50 |

|  |    |
|--|----|
|  | 14 |
| 2.2 Об'єкти дослідження .....  | 51 |
| 2.3 Методи дослідження.....  | 54 |
| 2.3.1 Рентгенофазовий аналіз.....  | 54 |
| 2.3.2 Дослідження морфології .....   | 54 |
| 2.3.3 Поляризаційні дослідження .....  | 54 |
| 2.3.4 Вимірювання електропровідності .....   | 56 |
| 2.3.5 рН-метричне титрування.....  | 57 |
| 2.3.6 Дослідження чутливих елементів газового електрохімічного<br>сенсора.....           | 57 |
| 2.3.7 Дослідження мембранного електролізера для отримання<br>водню .....                 | 59 |
| РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ<br>ТВЕРДОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ .....  | 60 |
| 3.1 Вплив умов синтезу на структуру гетерополікислоти стибію .....                       | 60 |
| 3.2 Вплив умов синтезу на морфологію гетерополікислоти стибію .....                      | 66 |
| 3.3 Вплив умов синтезу на електропровідність гетерополікислоти<br>стибію .....           | 70 |
| 3.4 Вплив умов синтезу на електрохімічну стабільність<br>гетерополікислоти стибію .....  | 72 |
| 3.5 Вплив умов синтезу на концентрацію протонів у твердому<br>електроліті.....           | 79 |
| РОЗДІЛ 4 ЗАСТОСУВАННЯ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В ПРИКЛАДНІЙ<br>ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....             | 82 |
| 4.1 Гальванічні елементи з газовою деполяризацією на основі<br>твердого електроліту..... | 82 |
| 4.2 Електрохімічна комірка на основі твердого електроліту .....                          | 84 |
| ВИСНОВКИ.....  | 87 |

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ..... 89

## **ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ТЕ – твердий електроліт;

ПСК – полісурм'яна кислота;

ПСК-А – аморфна полісурм'яна кислота;

ПСК-К – кристалічна полісурм'яна кислота;

ІЧ – інфрачервона спектроскопія;

КРС – спектроскопія комбіновано-розсіяного світла;

ПМР – протонно-магнітний резонанс;

ККД – коефіцієнт корисної дії;

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія;

ICDD– international centre for diffraction data;

ПВС – полівініловий спирт;



## ВСТУП

**Актуальність.** Розвиток науково-технічного прогресу вимагає створення нових матеріалів з заданими властивостями. Перспективним матеріалом з хімії та фізики твердого тіла є тверді електроліти з іонною провідністю на основі гетерополікислот. Створення твердого електроліту з високою електричною провідністю дозволить вирішити ряд практичних питань.

Тверді електроліти (ТЕ) набули широкого застосування у високоефективних та екологічних паливних елементах, електрохімічних сенсорах, електрохромних системах, органічному синтезі. ТЕ, як провідники II роду, електричний струм проводять по іонам. Високу провідність мають ТЕ, в яких перенесення електричного заряду здійснюють протони. Науковий інтерес до протонної провідності пов'язаний з особливостями іонів водню: аномальною рухливістю, малим розміром та масою, відсутності електронної оболонки. Вивчення механізму протонного транспорту в ТЕ ускладняється одночасним впливом на їх фізико-хімічні властивостей багатьох факторів. Параметри транспорту визначаються особливостями кристалічної і мікроструктури та залежить від зовнішніх умов: температури, вологості та інших.

Існує широкий клас сполук, які володіють протонною провідністю. Протонна провідність гетерополікислот обумовлена великою концентрацією протонів, які беруть участь в транспорті. Існує дві точки зору на провідність неорганічних гетерополікислот. Одні автори вважають, що їх слід відносити до «глобулярних» гідратів. Інші – що молекули води розташовані в структурі і тоді протонна провідність залежить від структурних особливостей. Електропровідність гетерополікислот суттєво залежить від кількості молекул води. Видалення протонів призводить до різкого зниження провідності.

Одною з перспективних сполук, в якій спостерігається протонна провідність, є полісурьм'яна кислота (ПСК, гідрат пентаоксиду стибію, сурьм'яна кислота, полістибієва кислота). ПСК також володіє іонообмінними властивостями, доволі стійка в навколишньому середовищі, інертна до радіаційного випромінювання. Остання властивість ПСК дозволяє створити на ній пристрої, які зможуть працювати в радіаційнозабруднених середовищах. Тому гідрат пентаоксиду стибію є перспективним матеріалом і потребує подальшого дослідження.

В літературі немає єдиної теорії щодо впливу умов синтезу на фізико-хімічні властивості, та способу отримання ПСК з високим значенням протонної провідності, саме тому відпрацювання методики синтезу ПСК з високою електропровідністю є актуальним завданням.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Магістерська дисертаційна робота виконувалась на кафедрі технології електрохімічних виробництв КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках виконання держбюджетної прикладної розробки № \_\_\_\_\_

---

**Метою даної роботи** є дослідження фізико-хімічних властивостей твердих електролітів на основі гідратованих гетерополікислот та створення методики синтезу твердого електроліту з заданими властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі **задачі**:

- синтезувати зразки твердого електроліту за методиками наявними в літературі;
- встановити структурну формулу та морфологію отриманих зразків;
- дослідити вплив вологості на величину електропровідності;
- визначити величину вікна електрохімічної стабільності твердого електроліту;
- визначити величину обмінної ємності твердого електроліту як показник іонної провідності;

- встановити можливість застосування синтезованих зразків твердих електролітів як компонента електрохімічних систем.

**Об'єкт дослідження** – гідратовані гетерополікислоти стибію з протонною провідністю.

**Предмет дослідження** – вплив умов синтезу гідратованих гетерополікислот на їх фізико-хімічні властивості.

**Методи досліджень.** В роботі використані як фізичні, так і електрохімічні методи: рентгенівська порошкова дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, циклічна вольтамперометрія, хроноамперометрія, рН-метрія.

**Наукова новизна.** Встановлено вплив методики синтезу на хімічний склад, морфологію та величину протонної провідності твердого електроліту на основі гідрату гетерополікислоти стибію. Показано можливість використання такого твердого електроліту в електрохімічних перетворювачах енергії.

**Практичне значення отриманих результатів.** Встановлено, що величина «електрохімічного вікна стабільності» дозволяє використати гідрат гетерополікислоти стибію як твердий електроліт в електролізері для отримання водню. А визначена величина значної електропровідності дозволила використати його як твердий електроліт в елементах з газовою деполяризацією.

**Апробація результатів.** Результати досліджень за темою магістерської дисертації пройшли апробацію на VII Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2018), IX Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2019 р.), The International Competitive Tender of Students' Research Papers on Certain Disciplines (Kremenchuk, 2019), 4<sup>th</sup> ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Kyiv, 2019), XXXI International Scientific and Practical

Conference "News of Modern Science" (Вінниця, 2019), XXII Міжнародна науково-практична інтернет-конференція: «Наука та освіта: досягнення та стратегії розвитку» (Дніпро, 2019).

**Публікації.** За темою магістерської дисертації опубліковано 4 тези доповіді, та подано до опублікування статтю англійською мовою «Hydrated Antimonic Acid as a Solid Electrolyte» до журналу «Materials Today: Proceedings» який входить в науко-метричну базу Scopus.

**Структура і обсяг роботи.** Магістерська дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг 89 сторінок, основний текст займає 78 сторінок, у тому числі 8 таблиць, 39 рисунків і X додатків. Список використаної літератури включає 98 посилань.

## РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Класифікація твердих електролітів

Поняття "твердий електроліт" охоплює різні класи твердих речовин, електропровідність яких частково або повністю забезпечується шляхом руху іонів. Неточність такого визначення пов'язана з тим, що експериментально буває дуже складно встановити чіткі межі області існування твердих електролітів. На практиці часто виникають складнощі при визначенні електронної складової загальної електропровідності. Крім того, величина цієї складової змінюється за коливання таких зовнішніх параметрів як, наприклад, температура, густина струму і вологість [1]. У зв'язку з цим, універсальна класифікація твердих електролітів відсутня і їх можна класифікувати за багатьма різними ознаками.

#### 1.1.1 За впорядкованістю структури

Одним з важливих параметрів, що дозволяє поділяти тверді електроліти на різні типи, є впорядкованість їх структури (табл. 1.1) [1]. При цьому для них можна використовувати звичайну класифікацію твердих тіл.

Іонні кристали являють собою найбільшу і добре вивчену групу кристалічних твердих електролітів. Їх електропровідні властивості визначаються типом їх дефектної структури (невпорядкованості). Типовими представниками іонних кристалів є нітрати лужних металів зі структурою типу NaCl (галогени лужних металів), сполуки зі структурою типу CaF<sub>2</sub> (SrCl<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O та інші), тверді електроліти типу MAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> (де M = K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>), іонні органічні кристали (Na<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>I) [2].

Основною умовою, що дозволяє віднести ковалентні кристали до твердих електролітів, є наявність в кристалі ковалентного зв'язку як

основних, так і сторонніх іонів, які дифундують крізь кристалічну ґратку. Прикладом може слугувати кварц, який може містити вбудовані сторонні іони з відомими коефіцієнтами дифузії.

Таблиця 1.1 Класифікація твердих електролітів за впорядкованістю структури

| Стан        | Групування    | Тип електроліту  |
|-------------|---------------|--|
| Кристалічні | Макромолекули | Іонні кристали<br>Ковалентні кристали                                    |
|             | Молекули      | Кристали з Ван-дер-ваальсовими зв'язками<br>Кристали з водневим зв'язком |
| Аморфні     |               | Скляні<br>Іонообмінні смоли<br>Полімери                                  |

Основною умовою, що дозволяє віднести ковалентні кристали до твердих електролітів, є наявність в кристалі ковалентного зв'язку як основних, так і сторонніх іонів, які дифундують крізь кристалічну ґратку. Прикладом може слугувати кварц, який може містити вбудовані сторонні іони з відомими коефіцієнтами дифузії.

Електрохімічні властивості молекулярних кристалів на сьогодні вивчені недостатньо. Іонна провідність в таких сполуках може бути обумовлена дифузією власних часток або сторонніх іонів. Прикладом таких кристалів може бути лід, кристалогідрат купрум (II) сульфату, а також ряд іонообмінних матеріалів (наприклад, цеоліт, шабазит  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , анальцим  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [1].

До твердих електролітів можна віднести не тільки кристалічні тіла, але і деякі матеріали, що не мають впорядкованої кристалічної ґратки. Перш за все, це різні скла (наприклад, іонно-оксидне скло, що складаються з

"склоутворювача" –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , і "скломодифікатора" –  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  та інші [3]), іонообмінні смоли (катіоніти і аніоніти), і полімери (поліакрилова кислота, поліаніліну). Практично всі наявні нині теорії іонного транспорту в скляних і іонообмінних смолах в значній мірі зводяться до теорії транспорту в кристалах з точковими дефектами. У разі полімерів електропровідність зазвичай має іонний характер. Величина провідності полімерів залежить від числа носіїв заряду, їх рухливості і заряду [1,4].

В окрему групу виділяють також композиційні тверді електроліти, що являють собою гетерогенні суміші твердих фаз. Створення композиційних матеріалів в деяких випадках дозволяє поліпшувати не лише електрофізичні (з'являється більш висока електропровідність, зростає концентрація носіїв заряду), а й механічні властивості твердих електролітів (наприклад, підвищити ударну механічну стійкість або міцність). Хоча композиційні матеріали можуть складатися з багатьох різних фаз, в області іоніки твердого тіла розглядаються насамперед двофазні суміші: провідник-ізолятор ( $\text{AgI-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiI-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiI-SiO}_2$ ,  $\text{CsCl-Al}_2\text{O}_3$ ) і провідник-провідник ( $\text{AgBr-AgI}$ ,  $\text{AgCl-AgI}$ ) [5].

### 1.1.2 За типом дефектів у структурі

Кристалічні тверді електроліти за типом дефектів у структурі, що визначає їх транспортні властивості, можна поділити на три основні класи:

- 1) тверді електроліти з власною впорядкованістю;
- 2) тверді електроліти з домішковою впорядкованістю;
- 3) тверді електроліти зі структурною впорядкованістю.

В особливий клас за цією ознакою, як і в попередньому випадку, можна виділити тверді електроліти, що мають аморфну структуру.

- 4) аморфні тверді електроліти [5].

До першої групи можна віднести стехіометричні іонні кристали, які характеризуються наявністю точкових дефектів: дефектів Шоттки, дефектів

Френкеля (катіонні вакансії і катіони, вбудовані в міжвузля) і антифренкелевських дефектів (аніонні вакансії і аніони, вбудовані в міжвузля). При цьому найбільш поширеним типом впорядкованості в зазначених кристалах є дефекти Шоттки (галогеніди лужних металів зі структурою NaCl), тоді як френкелевські і антифренкелевські дефекти скоріше є винятком, так як їх існування пов'язане або зі значними силами ван-дер-ваальсового притягання (нітрати срібла), або з особливостями кристалічної структури (флюорит), що володіє досить великим міжвузловим простором. Антишотткові дефекти (міжвузлові катіони й аніони) на сьогодні не були виявлені в жодній реальній кристалічній структурі [5].

До твердих електролітів з домішковою впорядкованістю іонних кристалів відносять матеріали леговані іонами зі ступенем окиснення, відмінним від ступеня окиснення основного іона. У цьому випадку, як правило, відбувається утворення твердих розчинів заміщення, коли домішковий іон розташовується в вузлі ґратки основної сполуки. За порівняно малої кількості такі домішкові іони можна вважати точковими дефектами (дефектами заміщення) на фоні кристалічної ґратки основної сполуки. Як приклад домішкових твердих електролітів можна привести тверді розчини типу  $\text{MO}_2\text{-M}'\text{O}_x$ , де  $\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{M}' = \text{Y}^{3+}, \text{Ca}^{2+}$  [4].

Кристалічна структура електролітів третьої групи досить різноманітна, однак загальною відмінною рисою є значний надлишок кристалографічних позицій, в яких можуть знаходитися рухливі іони. Як правило, число дозволених позицій в кілька разів більше числа відповідних іонів, що зумовлює відносну свободу їх пересування, а отже, високу електропровідність. Розрізняють тверді електроліти зі структурною неупорядкованістю катіонів ( $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{MAg}_4\text{I}_5$ ,  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$ ), структурною неупорядкованістю аніонів ( $\text{K}_2\text{BaCl}_4$ , фториди металів зі ступенем окиснення +2 і +3, наприклад,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LuF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ), а також сімейство поліалюмінатів металів зі ступенем окиснення +1 ( $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{X}_2\text{O}_3$ , де  $n$  може приймати значення від 5 до 11,  $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Ga}^+, \text{Tl}^+, \text{In}^+, \text{NH}_4^+$ , а  $\text{X} = \text{Al}^{3+}$ ,



$\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), які називаються загальним терміном  $\beta$ -глинозем. Особливою властивістю матеріалів даного сімейства є можливість отримувати досить високу уніполярну провідність щодо низки однозарядних катіонів за низьких температур [2, 4].

Аморфні тверді електроліти характеризуються значною іонною провідністю завдяки наявності електроактивних домішок. Оскільки в таких матеріалах відсутній порядок, не можна говорити про формування правильної системи «каналів провідності», що зв'язують «ґратку» регулярних точок, як це відбувається у випадку кристалічних іонних електролітів. Розглянемо механізм провідності склоподібних тіл. Сітку скла формує «склоутворювач», а «скломодифікатори» розривають її в результаті хімічної реакції і порушують зв'язки двох матричних катіонів з аніонами оксигену. Таким чином, провідність матеріалів забезпечують катіони лужних металів (або катіони срібла), розташовані у вільному просторі між містковими і немістковими атомами оксигену і слабо пов'язані з неупорядкованою сіткою [3].

### 1.1.3 За характером електропровідності

Рухливість іонів з зарядом однакового знаку в твердих електролітах може перевершувати рухливість іонів іншого знаку в десятки тисяч разів. У такому випадку можна говорити про уніполярний характер провідності, у випадку чого струм в матеріалі переноситься іонами тільки певного знаку. Прикладами таких твердих електролітів є нітрати лужних металів і аргентуму,  $\beta$ -глинозем (провідність забезпечується катіонами), нітрати барію, плумбуму, а також тверді розчини виду  $\text{MO}_2\text{-M}'\text{O}_x$ , де  $\text{M} = \text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $\text{M}' = \text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (провідність забезпечується аніонами). Крім того, існують матеріали, де рухливими одночасно є іони двох типів, хоча і одного знаку заряду (при цьому уніполярність зберігається). Таку своєрідну двох іонну провідність називають спів-іонною. Найбільш вивчений твердий електроліт

такого типу –  $\alpha\text{-Ag}_2\text{HgI}_4$ . Перенесення заряду в цьому кристалі здійснюється катіонами аргентуму і гідраргірису, хоча катіони аргентуму характеризуються більшою рухливістю, і їх частка в загальному іонному струмі перевищує 90 % [3]. Крім уніполярної і спів-іонної провідностей, виділяють також біполярний характер провідності, коли заряд переносять одночасно катіони і аніони. У ряді випадків уніполярна провідність за нагрівання може перейти в біполярну. Наприклад, в кристалах KCl і NaCl за 630 °C близько 25% електропровідності обумовлено рухом іонів хлору [6].

### 1.1.4 За типом носія заряду

У твердих електролітах в процесах переносу заряду можуть брати участь два типи заряджених частинок: іони різних типів (катіони, аніони), а також електрони (або дірки) [3]. До твердих електролітів з іонною провідністю можна віднести, наприклад, аргентумпровідні тверді електроліти ( $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{AgI-MI}$ , де  $\text{M} = \text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{AgI-HgI}_2$ ), літійпровідні тверді електроліти ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{GeO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiXO}_4$ , де X – катіони фосфору, арсену, ванадію або хрому) [3],  $\text{LaGaO}_3$ , легований  $\text{SrO}$  і  $\text{MgO}$  ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\cdot\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ ), тверді розчини на основі  $\text{ZrO}_2$  з добавками  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  [5]. Якщо в твердих тілах, зокрема в іонних кристалах, співіснують різні типи провідності (іонна і електронна), то в цьому випадку говорять про виникнення електронно-іонної або змішаної провідності [6]. Електронна складова загальної провідності визначається як температурою, так і величиною струму. В одних випадках внесок електронної провідності може зростати зі збільшенням температури ( $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ , тверді розчини на основі  $\text{CeO}_2$  з добавками  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), в інших електронна провідність може зникати за високих температур ( $\gamma\text{-CuBr}$ ) [1].

Тверді електроліти, іонна провідність яких забезпечується катіонами, складають групу катіонних провідників: аргентум-, купрум-, літій-, натрій-,

калійпровідні тверді електроліти, а також матеріали з перенесенням заряду одновалентними ( $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) і полівалентними катіонами [3].

Якщо перенесення заряду в матеріалі здійснюється аніонами, виникає аніонна провідність. До аніонних провідників відносять оксиген-, фтор-, хлор- та сульфурпровідні тверді електроліти.

В окрему групу виділяють тверді протонні електроліти, що пов'язано з особливими проблемами іонного переносу в таких матеріалах. Протони є унікальними іонами, які не мають електронної оболонки і здатні приймати участь в утворенні водневих зв'язків. За своєю фізичною природою воднева зв'язок не є окремим типом зв'язку, але внаслідок суттєвої ролі він виділяється в особливу категорію [5]. Протонною провідністю володіють шаруваті кристалогідрати  $\text{H}_2\text{UO}_2\text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (де  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ ), кристалогідрати гетерополікислот, гідратовані оксиди і кислоти фосфати полівалентних елементів, матеріали  $\text{M}_m\text{X}_n(\text{AO}_4)$ , де  $\text{M} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ ;  $\text{X} = \text{H}^+, \text{D}^+$ ;  $\text{A} = \text{S}^{6+}, \text{Se}^{6+}, \text{P}^{6+}, \text{As}^{6+}$  з динамічною неупорядкованою сіткою водневих зв'язків, матеріали зі структурою типу NASICON,  $\beta$ -глинозем, оксиди зі структурою перовскіту [5].

### 1.1.5 За діапазоном робочих температур

Сучасні тверді електроліти можна умовно розділити на низько- (від  $20^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ ), середньо- (від  $200^\circ\text{C}$  до  $700^\circ\text{C}$ ) і високотемпературні (від  $700^\circ\text{C}$  до  $1200^\circ\text{C}$ ) [7]. Температурні діапазони поділено умовно, так як в літературі немає єдиної думки щодо меж робочих температур твердих електролітів.

До першої групи можна віднести полімерні іонообмінні мембрани (Nafion, гетерополікислоти),  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\alpha\text{-AgI}$ ,  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  з провідністю по  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

До середньотемпературних відносять тверді електроліти NASICON,  $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  і  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , леговані оксидами рідкоземельних елементів (PЗЕ),  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  [3, 8].

Типовими представниками високотемпературних твердих електролітів є іонні провідники в системах  $\text{MO}_2\text{-M}^{\text{I}}\text{O}$  і  $\text{MO}_2\text{-M}^{\text{II}}\text{O}_{1,5}$  де  $\text{M} = \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{Th}^{4+}$ ;  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ , а також протонні провідники зі структурою перовскіту (наприклад, перовскіту на основі церату барію і стронцію  $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CeO}_3$ , перовскіту  $\text{AZrO}_3$ , де  $\text{A} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ ) [5].

### 1.1.6 За геометрією

Залежно від області застосування тверді електроліти можуть характеризуватися різним типом геометрії. Так, наприклад, при створенні різних електрохімічних пристроїв (паливних елементів, електролізерів, конвертерів) використовують об'ємні [9] або планарні [10] тверді електроліти. У цьому випадку об'ємні електроліти можуть бути виконані у вигляді трубок або прямокутних паралелепіпедів (товщиною від кількох сотень мікрметрів до декількох міліметрів). Планарний тип геометрії передбачає отримання твердих електролітів у вигляді тонких плівок (від десятків нанометрів до кількох мікрметрів). Слід зазначити, що застосування тонкоплівкових твердих електролітів дає можливість підвищення потужності (за рахунок зниження внутрішнього опору паливної комірки), зниження температури, а також дозволяє вирішити проблему матеріаломісткості, що в підсумку призводить до здешевлення вироблюваної електроенергії [11, 12].

## 1.2 Протонні тверді електроліти

Серед іонних кристалічних провідників особливий клас займають тверді електроліти з електропровідністю по протонах. Відміною рисою цього

класу є наявність неупорядкованості іонів, тобто знаходження декількох кристалографічних позицій.

### 1.2.1 Водневий зв'язок

В протонних провідниках протони пов'язані з атомами кисню чи нітрогену, утворюючи іон гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  чи Цундель-іони  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ . Утворення цих молекул можна пояснити прагненням протона приєднатися до негативного іону. Це визначається тим, що протон має розмір більше чим в 100 тисяч разів менше інших іонів, тобто кулонівська взаємодія в  $10^{10}$  разів перевищує взаємодію з будь-яким іншим іоном. Водневий зв'язок є доволі слабким, його енергія становить від 0,1 еВ до 0,6 еВ, що на ступінь нижче, чим енергія інших типів хімічних зв'язків [13].

Природа і організація водневих зв'язків впливає на рух протона в ТЕ. Для здійснення протонного переносу необхідно наявність сітки водневих зв'язків. В природі реалізується 1D, 2D й 3D-сітки водневих зв'язків [14]. При цьому вода може бути представлена в вигляді  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+/\text{mH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+/\text{kH}_2\text{O}$ , тобто утворювати всі можливі водні фрагменти [15, 16]

Виходячи з літературних даних, в більшості випадків гідроксоній володіє тригонально-пірамідальною будовою, в якому атоми водню утворюють водневі зв'язки з сусідніми молекулами, хоча в деяких випадках гідроксоній може мати орієнтаційну неупорядкованість [16].

Що стосується Цундель-іона, то зазвичай цей іон складається з гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$ , що взаємодіє з молекулою води  $\text{H}_2\text{O}$ . Структуру  $\text{H}_3\text{O}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$  записують як  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , якщо відстань між атомами кисню менша або рівна  $2,5\text{\AA}$  за даними ІЧ-спектроскопії [17].

Таким чином, для реалізації будь-якого механізму протонного транспорту необхідна наявність рухомих протонів, а також добре розвиненої

системи водневих зв'язків [18]. В іонних провідниках, що містять воду, в структурі повинна існувати безперервна протонгідратна оболонка [19].

### 1.2.2 Механізми перенесення протону

На сьогоднішній день існує безліч запропонованих механізмів протонної провідності [20]. Головним критерієм визначення природи того чи іншого механізму є значення енергії активації, отримана з температурної залежності протонної провідності.

Аналіз літератури дозволяє зробити висновок, що в загальному випадку всі механізми діляться на два типи:

1. Механізм Гроттуса – оберт структурного фрагменту і перенесення протона з нерухомого акцептора на нерухомий донор [21, 22];
2. Транспортний (екіпажний, естафетний) механізм, де одночасно відбувається рух цілої групи, з якою асоційований протон [23, 24].

Таким чином, протон рухається по сітці з молекул води і його рух визначається дефектами в системі водневих зв'язків двох видів: а) іонними ( $\text{H}_3\text{O}^+$  – «надлишковим» протоном,  $\text{OH}^-$  – «протонна дірка»); б) Б'єррума (орієнтаційні) (D-дефект – 2 протона на зв'язку, L-дефект – «порожній зв'язок»).

Наявність даних дефектів може бути суттєвим. В огляді [25] виявлено основні закономірності протонної релаксації в дефектній структурі льоду, на підставі яких пропонується теорія, що дозволяє описати протонну релаксацію в кристалах з водневими зв'язками.

Однак, на думку автора [26], для опису провідності не потрібно існування дефектів Б'єррума. Дане явище переносу протона можна пояснити за допомогою «кінг-солітонної» моделі [27] орієнтаційних дефектів в сітці водневих зв'язків кристалів, наприклад, льоду. Кінг-солітон являє собою стійкий перехідний стан між однією з підсистем  $\text{H}_2\text{O}$ , де всі  $\text{OH}^-$  диполі

знаходяться в положенні мінімуму, і іншій з підсистем  $\text{H}_2\text{O}$ , де всі диполі знаходяться в іншому локальному мінімумі. Тобто тип систем зв'язаних осциляторів  $\text{H}_2\text{O}$ , на кінцях яких знаходиться «рухливий» протон. Однак запропонований кооперативний механізм не пояснює результати вимірювання імпедансу, термостимулювання струмів і електричної провідності в льоду.

На відміну від моделей [28] і [29], автори [30] наполягають на трансляційному і обертальному ступенях свободи важких атомів О, що дозволило правильно описати температурну залежність концентрації дефектів, а також отримати прийнятну енергію дефектоутворення в льоду.

Варто відзначити, що в твердих електролітах в тій чи іншій мірі реалізується всі механізми протонного транспорту і можна говорити лише про переважання якого-небудь одного. Коливання/обертання молекул води та функціональних груп призводять до почергового ослаблення одних і посилення інших водневих зв'язків в системі. Зміна ж одного механізму на інший може здійснюватися під впливом тиску або температури [31, 32].

### **1.3 Властивості та методи синтезу гідратованих гетерополікислот на основі стибію**

#### **1.3.1 Структура гідратованих гетерополікислот стибію**

Гідратована гетерополікислота стибію – полісурьм'яна кислота, сурм'яна кислота, гідрат пентаоксиду стибію, ПСК, гідрат оксиду стибію (V) – в першому наближенні має формулу  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , де  $n = 1 \dots 6$ . Деякі автори зазначали, що кількість молекул води може досягати більших значень [33]. У літературі автори по різному інтерпретують хімічну формулу ПСК:  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [34-37];  $(\text{H}_3\text{O}^+)_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [38];  $\text{HSb}(\text{OH})_6$  [39, 40];  $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [37, 41, 42].

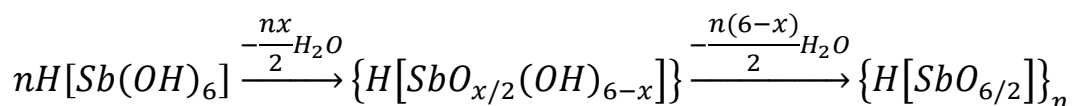
ПСК може мати різну структуру: аморфну, кристалічну, склоподібну. Аморфна ПСК (ПСК-А) утворюється в початковий момент синтезу, має високий ступінь гідратації, який може досягати 30, але потім відбувається швидка втрата води [43, 44]. Зразки аморфної ПСК можуть містити від 3 до 8 молекул води на одну молекулу  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  ( $n = 5 \dots 8$  [45, 46],  $n = 4 \dots 5$  [43],  $n = 3$  [47, 48]). ПСК-А не є стабільним продуктом і при зберіганні самочинно переходить в кристалічну полісурьм'яну кислоту (ПСК-К). В процесі зберігання сухих зразків за кімнатної температури ознаки кристалічності виявляються приблизно через три місяці, через 1,5...2 роки кристалізація закінчується [45, 46].

Кристалічна ПСК може отримуватися з аморфної структури з часом, підвищена температура сприяє цьому процесу. Температура кристалізації аморфної фази має велике значення, адже за низьких температур процес триває дуже довго, а за високих – відбувається перетворення стибію у нижчі валентності, тому оптимум знаходиться в діапазоні температур від 60 °C до 180 °C, при цьому може відбуватися втрата води, але сорбція є оборотною [33]. Кристалічна структура може бути декількох різновидів: кубічна, тетрагональна, моноклінна та типу пірохлору [33, 38, 40, 49-54].

Склоподібну модифікацію можна отримати розчиненням свіжоосадженої ПСК у гарячій воді з подальшим випаровуванням та швидким охолодженням [33, 43, 47, 48].

Рентгенограми зразків показали, що стибій в кристалічній та аморфній модифікаціях знаходиться в октаедричному оточенні оксигену. В кристалічній кислоті всі вершини стибій-оксигенових октаедрів є загальними. В аморфній кислоті частина оксигену присутня у вигляді ОН-груп, причому їхнє число, яке приходить на  $\text{Sb}$ , менше ніж 6 і визначається в залежності від методу синтезу. Автори пропонують схему кристалізації ПСК. Гексагідроксостибієва кислота, яка утворилася у процесі гідролізу, частково втрачає воду і переходить в аморфну полісурьм'яну кислоту, яка, у свою чергу, теж втрачає воду та утворюється кристалічна ПСК [40].





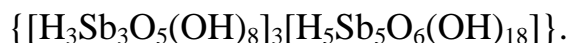
Протони компенсують заряд полімеризованих аніонних комплексів і можуть бути еквівалентно заміщені на інші катіони, що й обумовлює іонообмінні властивості ПСК [40].

Проведено порівняльний аналіз інфрачервоної спектроскопії (ІЧ) та спектроскопії комбінаційно-розсіяного світла (КРС) трьох структурних модифікацій ПСК  $Sb_2O_3 \cdot 4,2H_2O$ : класичної (кубічна сингонія, структура пірохлору) та тетрагональної модифікації. На підставі спостережень спектрів ІЧ-пропускання обох сполук та продуктів їх термодегідратації зроблено висновок, що в ПСК з кубічною структурою молекули води розташовані головним чином у внутрішніх порожнинах мікрокристалів, утворюючи з атомами водню, що компенсують електричний заряд ґратки, комплекси типу  $H_3O^+$  [54].

На відміну від цього, оксигено-воднева підсистема в ПСК з тетрагональною структурою містить, окрім конституційної води, значну кількість води, адсорбованої на поверхні мікрокристалів. Ця частина води зв'язана з каркасом сполуки значно слабше, ніж конституційна вода, але завдяки їй на поверхні кристалів утворюється розвинута сітка водневих зв'язків, що характеризується присутністю симетричних комплексів  $H_5O_2^+$ . Утворення такої неперервної системи водневих зв'язків дає можливість для швидкого транспортування, що пояснює значно більш високу протонну провідність ПСК з тетрагональною структурою. Всі ці висновки підтверджено також і результатами дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла обох сполук. В спектрах тетрагональної ПСК, в порівнянні з кубічною модифікацією, присутні смуги розсіяння, які характерні для молекул вільної (або адсорбованої на поверхні мікрокристалів) води та поверхневих ОН-груп. При вакуумуванні зразків ці смуги зникали, що свідчить про наявність в цій структурній модифікації значної частки молекул води, які слабо пов'язані з основою сполуки. Водночас, вакуумування зразків

призводить до значного зменшення протонної провідності. Таким чином, це підтверджує зроблений висновок щодо ролі поверхневої води в процесі транспорту протонів [54].

На основі викладених досліджень авторами [55] запропоновано емпіричну формулу одиничної комірки:



### 1.3.2 Термічна стабільність гідратованих гетерополікіслот стибію

При нагріванні  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  до 1000 °С, відбувається втрата води, а найбільша зміна маси спостерігається за температури 852 °С [56]. Втрата води відбувається у дві стадії. Перша стадія в діапазоні температур від 77 °С до 202 °С обумовлена частковою дегідратацією; друга за температур від 652 °С до 852 °С є результатом втрати води та перетворення у  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ . Безводний оксид  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  безпосередньо не можна отримати з ПСК. При осушуванні він дуже швидко притягує воду, а при термічному нагріванні відбувається хімічне перетворення зі зменшенням ступеню окислення

Авторами [57] досліджено вплив температурної обробки у діапазоні від 60 °С до 700 °С впродовж 2 годин на структуру ПСК (таблиця 1.2). Також встановлено, що зі збільшенням температури дегідратація ПСК супроводжується зменшенням вмісту  $\text{Sb(V)}$  і фазовим переходом. Показано, що зразок ПСК зі змішаними валентними станами можна отримати прожарюванням за температури вище 350 °С.

Термічним аналізом показано, що нагрівання до 200 °С призводить до втрати води і не вносить зміни до структури та фази ПСК. Подальше нагрівання до 340 °С призводить до незворотної втрачання води, що пов'язано з дегідратацією протонів, які компенсують заряд ґратки, і заміною їх протиіонами  $\text{SbOH}^{2+}$  шляхом деструкції частини стибій-оксигенових октаедрів. В підсумку це призводить до перетворення ПСК в антимонат тривалентного стибію  $\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$ . Нагрівання до 775 °С і 940 °С призводить до

утворення  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  та  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  відповідно. З цього слідує, що ПСК є термічно стабільною до температури  $\sim 290^\circ\text{C}$  [40].

Після нагрівання до  $100\ldots 150^\circ\text{C}$  зразок, охолоджений до  $20^\circ\text{C}$  у відсутності води в газовій фазі, має електропровідність рівну  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$ , а в присутності води – на два порядки вище. Процес є оборотним: відбувається перенесення протона на молекулу води з утворення гідроксонію. При нагріванні в діапазоні температур від  $250^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$  відбувається подальше видалення води і різке падіння протонної провідності, що пов'язано з подальшим розкладом іонів гідроксонію і зміною молекулярної структури ПСК [37].

Таблиця 1.2 – Дані термічного аналізу ПСК

| Температура, $^\circ\text{C}$ | Втрата маси, % | Вміст Sb (V), % | Формула  |
|-------------------------------|----------------|-----------------|--|
| 60                            | 0              | 100             | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$  |
| 100                           | 3,37           | 100             | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$    |
| 200                           | 8,22           | 100             | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$    |
| 300                           | 14,52          | 75              | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$  |
| 350                           | 16,03          | 75              | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ |
| 400                           | 16,87          | 74              | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0,57\text{H}_2\text{O}$ |
| 500                           | 17,46          | 74              | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 0,36\text{H}_2\text{O}$ |
| 600                           | 19,46          | 74              | $\text{Sb}_2\text{O}_{4,5}$                          |
| 700                           | 20,36          | 68              | $\text{Sb}_6\text{O}_{1,3}$                          |

В роботі [54] проведене КРС-спектроскопічне дослідження термічної стійкості. Експерименти свідчать, що тетрагональна ПСК зберігає свою структуру до  $550^\circ\text{C}$  і тільки після цього починає розкладатися на більш стійкі оксиди стибію ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  та інші). Таким чином, тетрагональна ПСК не поступається у термічній стійкості іншим структурним модифікаціям.

На підставі аналізу кінцевого стану ПСК автори [58] встановили залежність фази ПСК з урахуваннями різної валентності стибію при термічній обробці (Табл. 1.3).

Відповідно до інших досліджень при термолізі ПСК в інтервалі температур 273...1000 °С виявлено три стадії відновлення: перша стадія – 327...497 °С, друга 507...827 °С і третя – 837...1000 °С. Кінцевим продуктом термолізу є  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . За даними волюмометрії та мас-спектроскопії до температури 327 °С видаляється лише вода. В інтервалах 327...497, 507...827, 837...1000 °С утворюються три стійкі фази з співвідношенням  $\text{Sb(III):Sb(V)}$ , рівним 0,25; 0,5 та 1 відповідно [59].

Таблиця 1.3 – Залежність фазового складу ПСК від температурної обробки

| Температура обробки, °С | Склад фази  |
|-------------------------|---|
| 60...70                 | $\text{H}_{32}\text{Sb}_{16}\text{O}_{56} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ |
| 200...230               | $\text{H}_{32}\text{Sb}_{16}\text{O}_{56}$                            |
| 270...280               | $\text{H}_{23}\text{Sb}^{+3}_3\text{Sb}^{+5}_{16}\text{O}_{56}$       |
| 350...380               | $\text{H}_{17}\text{Sb}^{+3}_6\text{Sb}^{+5}_{16}\text{O}_{56}$       |
| 430...465               | $\text{H}_8\text{Sb}^{+3}_8\text{Sb}^{+5}_{16}\text{O}_{56}$          |
| 840                     | $\text{H}_2\text{Sb}^{+3}_{10}\text{Sb}^{+5}_{16}\text{O}_{56}$       |

### 1.3.3 Електропровідність та перенос струму у гідратованих твердих електролітах на основі гетерополікислот стибію

У великій кількості наукових праць наведено значення електропровідності ПСК в залежності від хімічної формули та структурної модифікації (Табл. 1.4).

Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено, що протонний транспорт в тетрагональній кислоті здійснюється внаслідок наявності  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . Електропровідність значною мірою залежала від вологості. Методом протонно-магнітного резонансу (ПМР) встановлено, що в структурі кубічної

ПСК наявні молекули води, протони та їх гідрати – іони гідроксонію. Іони гідроксонію являли собою триспінові групування в формі рівного трикутника. В тетрагональній структурі більша щільність упаковки різних протонних груп через те, що для локалізованих на поверхні шарів кристалів ПСК характерним є більш щільне розташування, тому й електропровідність і ступінь гідратації для неї вищий. В кубічній ПСК іони гідроксонію і молекули води розташовані головним чином по об'єму кристалів. Для тонкодисперсної тетрагональної характерна значна кількість протонних груп, які не входять в структуру сполуки, а локалізуються на поверхні кристалів. Таким чином, для полікристалічних твердих електролітів, до яких відноситься кубічна і тетрагональна ПСК, переважну роль в процесах переносу заряду має стан поверхні кристалів і природа міжкристалічної структури. У тетрагональній ПСК реалізується узгоджений протонний транспорт [49].

Таблиця 1.4 – Залежність електропровідності ПСК від її хімічної формули

| Хімічна формула   | Структурна модифікація | Електропровідність, См/м | Джерело    |
|---|------------------------|--------------------------|------------|
| $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,2 \dots 5,4 \text{H}_2\text{O}$                        | кубічна                | 0,12...3,2               | [49]       |
|   | тетрагональна          |                          |            |
| $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$                       | -                      | 0,3                      | [34], [35] |
|   | -                      | 0,2                      | [36]       |
| $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$                       | -                      | 0,1                      | [34], [35] |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$                                    | -                      | 0,75                     | [60]       |
| $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ | -                      | 13,6                     | [61]       |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5,43 \text{H}_2\text{O}$                                 | пірохлор               | 0,75                     | [37]       |
| $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]_{12}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}$                      | -                      | $10^{-5}$                |            |

|   |          |           |      |
|---|----------|-----------|------|
| $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0,33}]_{12}\text{Sb}_{12}\text{O}_3$<br>6 | -        | $10^{-6}$ |      |
| $\text{HSbO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                                 | пірохлор | 2         | [51] |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$                         | -        | 1,2       | [52] |
| $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$                       | -        | 5,5       | [62] |

Методом ПМР було виміряно ширину лінії та часу релаксації при двох температурах, та встановлено, що висока іонна провідність  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  обумовлена протонно-дифузійним механізмом типу Гроттуса з послідовною орієнтацією іонів гідроксонію чи молекул води, по яких і рухаються протони [35].

Структуру ПСК уявляють, як сукупність монокристалів з мережею водневих зв'язків, з'єднаних між собою за допомогою води, яка знаходиться в міжкристалічному просторі. При збільшенні температури деякі канали можуть руйнуватися в результаті випаровування води, що призводить до розірвання мережі водневих зв'язків і, відповідно, електропровідність буде зменшуватися. В роботі [63] розглядається ідеальний випадок, де немає дефектів у мережі водневих зв'язків, які утворюються тільки шляхом  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

При розряді  $\text{H}_3\text{O}^+$  на межі поділу метал-твердий протонний електроліт під дією зовнішнього поля на поверхні катода утворюється вода і з'являється на протилежному кінці каналу в результаті подальших процесів перенесення протона вздовж водневих зв'язків. Це призводить до появи некомпенсованого негативного заряду, який створюється аніонною підрешіткою твердого електроліту на аноді. За відсутності зовнішнього джерела протонів процес припиняється, оскільки він енергетично несприятливий. Висока електропровідність твердих протонних електролітів у порівнянні з іншими іонними провідниками обумовлена більшою концентрацією вільних носіїв заряду та меншою енергією активації руху протона [63].

Електропровідність аморфної ПСК  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5,43\text{H}_2\text{O}$  зі структурою типу пірохлору, досліджена на змінному струму склала  $0,75 \text{ См/м}$  при енергії активації  $16 \text{ кДж/моль}$  [37]. Авторами [37] показано, що зі збільшенням гідратації електропровідність зростає, при цьому механізм протонної провідності змінюється від естафетного до гроттгусовського, а енергія активації зменшується.

Гідрат  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot 3,2\text{H}_2\text{O}$  має високу протонну провідність, тоді ж як  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$  демонструє гірші характеристики. Ці сполуки складаються з одних і тих самих ковалентних каркасів, пронизаних каналами, в яких розташовані протоновані частинки: у водній формі містяться гідроксоній та вода, у безводній формі міститься лише ОН-групи. У безводній формі гроттгусівський механізм не можливий і її розглядають як сполуку  $\text{Sb}_4\text{O}_9(\text{OH})_2$ , оскільки протони з'єднані з киснем.

Сполука  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]_{12}\text{Sb}_{12}\text{O}_{36}$  має провідність за  $20^\circ\text{C}$  приблизно  $10^{-5} \text{ См/м}$  та  $10^{-6} \text{ См/м}$ , якщо  $n=1$  і  $0,33$  відповідно. При втраті води  $\text{H}_3\text{O}^+$  на  $85\%$  переходить в протони. Показано що електропровідність ПСК більшою мірою залежить від ступеня гідратації чим від типу структури зразків [37].

Сполука  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{SbO}_3$  з  $n \leq 0,92$  містить деформовані  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  групи. При  $n=1$  вона має вигляд  $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_{0,7}\text{H}_{0,3}\text{SbO}_3 \cdot 0,3 \text{ H}_2\text{O}$ , причому протони частково пов'язані з жорсткою ґраткою. Електропровідність ПСК на постійному струмі на порядок менша, ніж на змінному, в результаті того, що в останньому випадку перенесення струму виконуються як по зернах, так і по між зернових границях [37].

Протонні провідники повинні мати велику рухливість протонів та концентрацію протонованих груп в одиниці об'єму чи поверхні., що забезпечує міграцію протонів в ґратці з подоланням мінімальних потенціальних бар'єрів. Кислотність є одним з основних факторів, які визначають високу протонну провідність, оскільки характеризують ступінь легкості відриву протона від протонованої групи. Для ПСК повна обмінна ємність становить  $6,6 \text{ г/г- екв}$  [64].

### 1.3.4 Методи синтезу гетерополікислот стибію

Всі методи синтезу ПСК умовно можна розділити в залежності від вихідної речовини.

#### 1. Вихідна речовина – пентахлорид стибію

Синтез ПСК [38, 41, 42, 52, 65, 66, 67] виконували гідролізом 75 мл пентахлориду стибію у 75 мл холодної дистильованої води, куди ж додавали 5 л води. Отриманий гель витримувався у маточному розчині за температур від 30 °С до 40 °С більше 20 днів, а потім відмивався холодною демінералізованою водою до повного видалення хлорид іонів, за допомогою центрифуги. Після висушування продукт подрібнювали та розділили ситами на фракції. Отриманий продукт промивали холодною демінералізованою водою з метою видалення забруднень. Автори [59] гель витримували у розчині 2 год. ПСК синтезується гідролізом пентахлориду стибію у розчині пероксиду водню чи аміаку, який потім промивається і висушується [56]. Гідроліз також можна проводити у розчині гідроксиду літію [49].

#### 2. Вихідна речовина – трихлорид стибію.

В роботі [57] синтез ПСК здійснювали з трихлориду стибію. Спочатку 22,81 г  $\text{SbCl}_3$  розчиняли у 33 мл концентрованої хлоридної кислоти. Потім по краплинах до реакційної суміші при постійному перемішуванні додавали 30 %-ний розчин гідрогенперексиду, для переведення Sb (III) в Sb(V). Надлишок гідроген перексиду розкладали при нагріванні протягом деякого часу. Гідроліз отриманого пентахлориду стибію проводили в 50-ти кратному розведенні дистильованою водою. Отриманий білий осад пентаоксиду стибію витримували у маточному розчині за 60 °С впродовж 168 годин. Після відокремлення отриманий зразок промивали дистильованою водою 3...4 рази. Отриману ПСК сушили при 60 °С до сталої маси, після цього змочували етанолом. За схожою методикою синтез виконували і у роботах [67, 68].



### 3. Вихідна речовина – оксид стибію (III).

Синтез ПСК виконувався з 5,0 г  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , який перемішували з 20 мл деіонізованої води при 70 °С, а потім додавали по краплині 5 мл 30 %-ного  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Після 1,5 год витримки отриману суспензію центрифугували та сушили за температури 80 °С впродовж 10 год без перемішування [69]. У роботі [56] замість окисника використовували нітратну кислоту.

### 4. Вихідна речовина – металічний стибій.

Металічний стибій розчиняють у царській горілці та із подальшим випаровуванням розчину при додаванні нітратної кислоти [70]. У роботі [71, 72] порошок металічного стибію обробляли при нагріванні нітратною кислотою (густина 1,4 г/дм<sup>3</sup>) до припинення виділення оксиду нітрогену. Утворену рідку суспензію випарювали досуха і залишок обережно нагрівали (не вище 150 °С) до повного зникнення запаху оксиду нітрогену.

### 5. Вихідна речовина – сіль антимоноату.

Синтез  $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  з  $\text{K}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$  здійснювався іонним обміном нітратною кислотою за температури 50 °С [34,35,36].

Кристалічну ПСК готували іонообмінним методом, для цього гарячий  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  пропускали через кислу форму катіонообмінника Zerolit 225. Кислий розчин витримували за температури 80 °С впродовж 4 днів [39]. У роботі [40] використовувався іонообмінник КУ-5.

Авторами [55] було запропоновано три методи. У першому 0,2 М  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  розчиняють у гарячій воді та залишають на 24 години, а потім змішують з таким же об'ємом розчину 1...5 М  $\text{HCl}$ , що містить 8,5 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . При змішуванні розчинів утворювався білий гель, який настоювався впродовж 12 годин. Гель відмивали 3 об'ємами 0,75 М розчином  $\text{HCl}$  та після фільтрування сушили при температурі 50 °С і знову промивали 0,75 М розчином  $\text{HCl}$ . Продукт остаточно висушували за температури 50 °С, подрібнювали та розділяли на фракції. За другим способом ПСК можна було отримати розчиненням 0,1 моль  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  у 1 л 5...7 М розчину  $\text{HCl}$ . Розчин витримували впродовж 12 годин за сталої температури, а потім

нейтралізували концентрованим розчином  $\text{NH}_4\text{OH}$  до отримання залишкової кислотності 0,75 М  $\text{HCl}$ . Потім білий гель обробляли як у першому способі. За третім способом  $\text{KSb}(\text{OH})_4$  розчиняли у воді та пропускали через катіоніт у водневій формі. Отриманий кислий розчин залишали на 24 години при температурі 70...90 °С, утворений гель фільтрували.

### 1.3.5 Модифікація гетерополікислоти стибію різними елементами

Для отримання гетерополікислоти із заданими властивостями її модифікують різними елементами для надання заданих властивостей. Ряд елементів може впливати на структуру та властивості гідрату пентаоксиду стибію. Найчастіше модифіковану ПСК називають антимонатами певного елемента. В літературі розглядаються різні антимонати такі як фосфору, сірки, цирконію, титану, олова, плюмбуму, силіцію, телуру, алюмінію, кобальту, заліза, селену, танталу, ніобію, арсену та вольфраму.

Найбільш розповсюджений антимонат фосфору або фосфоросурм'яна кислота (ФСК). Цю сполуку отримують гідролізом пентахлориду стибію в розчині ортофосфорної кислоти та витримкою при нагріванні. При збільшенні концентрації фосфорної кислоти вміст фосфору в антимонаті збільшується. Сполука, отримана в такий спосіб, є кристалічною з аморфними включенням. Для отримання склоподібної модифікації до суміші  $\text{H}_3\text{PO}_4$  з  $\text{SbCl}_5$  додають аміак. Гетерополікислота стибію з фосфором в сухому стані має більші розміри гранул, чим звичайна [73].

Іонообмінні властивості фосфоромурм'яної кислоти добре досліджені в ряді робіт. Також відомо, що ФСК має більшу хімічну стійкість до концентрованих розчинів кислот та солей, але частково розчиняються в гарячій воді та лугах. Розчинність залежить від температури висушування, при збільшенні температури розчинність зменшується. Висушування при температурі від 100 °С до 200 °С майже не впливає на іонообмінні властивості [33].

На антимонаті фосфору можливий перебіг окисно-відновних реакцій. Так, при обробці ФСК розчином хлориду олова (II) в суміші з хлоридною кислотою, іони  $\text{Sn}^{+2}$  сорбується та окислюються до  $\text{Sn}^{4+}$ , а  $\text{Sb}^{5+}$  відновлюється до  $\text{Sb}^{3+}$ . Фосфор позитивно впливає на величину електропровідності гетерополікислоти, що можна пояснити тим, що його можна розглядати як зволожувальний агент, який тягне на себе воду і шляхом цього забезпечує значну концентрацію протонів [74]. Допування ПСК іонами фосфору позитивно впливає на величину протонної провідності гетерополікислоти [75].

Гетерополікислоту стибію з силіцієм (кремнійсурьм'яна кислота, КСК) отримують шляхом гідролізу пентахлориду стибію та силікату натрію, який потім витримують у маточному розчині декілька днів, промивають та висушують. Антимонат силіцію не є порошком, а являє собою гранули неправильної форми з високою хімічною стійкістю, що частково розчиняються в гарячій хлоридній кислоті. Кремнійсурьм'яна кислота володіє іонообмінними властивостями. Силіцій частково входить в структурний каркас ПСК [76]

Також відома гетерополікислота стибію з фосфором і силіцієм одночасно. Такий антимонат отримують шляхом змішування розчинів пентахлориду стибію, силікату натрію та ортофосфорної кислоти, отриманий осад промивають до рН 4...6 і висушують при температурі 60 °C та переводять у водневу форму дією хлоридною кислоти, після чого відмивають від хлорид іонів і висушують на повітрі. При змішуванні розчинів різної концентрації можна отримати ПСК з різним вмістом фосфору та силіцію. Речовина, отримана в такий спосіб, володіє високою хімічною стійкістю та іонообмінними властивостями [77].

Гетерополікислота стибію з телуrom отримується шляхом змішування 1М розчинів пентахлориду стибію з 0,5 М телуровою кислотою. Відношення вмісту стибію до телуру може знаходитися в діапазоні від 2 до 6. При збільшенні вмісту телуру в ПСК його іонообмінна ємність до лужних металів

збільшується. Дана речовина має селективні іонообмінні властивості до іонів срібла. Телур частково замінює стибій в структурі й держить на собі протонні групи, як і стибій [78].

Антимонат цирконію можна отримати гідролізом оксохлориду цирконію з пентахлоридом стибію в аміачному розчині. Вміст цирконію в сполуці може коливатися від 0,25 до 1 атома на 1 атом стибію. Цирконійсурм'яна кислота являє собою білі склоподібні гранули з високою хімічно стійкістю та іонообмінними властивостями. При нагріванні антимонат втрачає іонообмінні властивості. Методом термогравіметрії було встановлено, що структурну формулу можна представити як суміш гідратованих оксидів  $ZrO_2 \cdot 0,5Sb_2O_5 \cdot 5,1H_2O$ . Антимонат цирконію за структурою нагадує звичайну ПСК, але з більшим вмістом води [33].

Гетерополікислоту стибію з оловом отримують змішуванням розчину, який містить сіль олова, з пентахлоридом стибію. При цьому, якщо розчин містить іони олова  $4+$ , то в антимонаті олова ступінь окислення залишається таким же, але якщо взяти розчин з ступенем окислення олова  $+2$ , то в процесі внаслідок перебігання окисно-відновної реакції олово окислюється до вищого ступеня окислення, а стибій частково відновлюється. Антимонат олова розчинний тільки в лугах, при збільшенні вмісту олова в структурі антимонат набуває стійкості навіть в розчинах лугів. При нагріванні гетерополікислота стибію з оловом частково втрачає іонообмінні властивості [33].

Гетерополікислоту стибію з титаном отримують шляхом гідролізу тетрахлориду титану з пентахлоридом стибію в розчині аміаку. Речовина, отримана таким методом, являє собою механічно міцні напівпрозорі кристали. Антимонат має термічну та хімічну стійкість в розчинах кислот та лугів. Гетерополікислота проявляє іонообмінні властивості [33].

Гетерополікислоту стибію з ванадієм отримують шляхом співосадження пентахлориду стибію з сіллю ванадію. Згідно з рентгенофазовим аналізом структурну формулу можна представити як

$\text{Sb}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_5 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ . Антимонат ванадію володіє протонпровідними властивостями у зв'язку з високим ступенем гідратації. З цього можна зробити висновок, що допування ванадієм позитивно впливає на електропровідність гетерополікислоти [79].

Гетерополікислоту стибію з плюмбумом отримували шляхом іонного обміну ПСК з розчином нітрату плюмбуму. Отримана речовина має структуру типу пірохлор з дефектними вакансіями в 16с і 8а позиціях. В такий же спосіб можна отримати антимонат срібла, іонний обмін при цьому відбувається в розчині нітрату срібла. Гетерополікислота стибію зі сріблом має структуру типу пірохлор без дефектів. Срібло і свинець розподілені в кристалічній решітці ПСК. При великому вмісті іонів срібла може утворюватися твердий розчин ПСК з іонами срібла [80].

Композит гетерополікислоти стибію з полівініловим спиртом (ПВС) отримували шляхом механічного змішування 15 % ПСК із 77 % ПВС та 8 % гліцерину. Отримана суміш володіє іонообмінними та протонпровідними властивостями, що повністю забезпечується розподіленням молекул води в структурі ПСК. Показано можливість створення мембрани на основі такого композиту [81].

### 1.3.6 Можливі галузі використання твердих електролітів

Гідрат гетерополікислоти стибію як твердий електроліт набув широкого застосування внаслідок високої електропровідності, порівняно низької робочої температури, широкого діапазону відносної вологості повітряного середовища у якому працює прилади на його основі [82].

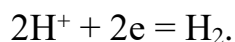
Авторами [83] запропоновано використання гетерополікислоти цирконію з фосфором, як твердий протонний електроліт для потенціометричного сенсора кисню. Фосфат цирконієвої кислоти є термічно стійким протонним провідником в діапазоні температур 150...200 °С. У

такому сенсорі робочим електродом виступає платина, а електрод порівняння – хлор срібний.

Відомим є використання гідрату гетерополікислоти стибію як твердого електроліту з протонною провідністю для електрохімічного визначення концентрації водню в газовій суміші. Пристрій містить твердий електроліт та каталітично активний електрод. Вміст ПСК у твердому електроліті становить від 89 до 97 %, інше – полімере зв'язуюче. В якості полімерного зв'язуючого використовують нерозчинний у воді гідрофільний полімер: політетрафторетилен, полістерол. Чутливий елемент сенсора складається з твердого електроліту, виготовленого у вигляді пресованої таблетки, вкритого збох боків платиновими електродами, які через струмовідводи під'єднанні до електронно-реєструючого приладу. Сенсор працює наступним чином. Газова суміш, яка містить водень, подається на один з електродів чутливого елементу, де перебігає реакція:



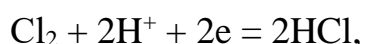
протон переноситься через твердий електроліт до протилежного електроду, на якому перебігає зворотний процес за реакцією:



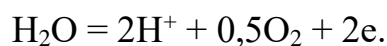
В результаті різниці концентрації водню в при електродному просторі двох електродах чутливого елементу виникає ЕРС, величина якої пропорційна логарифму концентрації водню в суміші. Сенсор працює в діапазоні температур від -30 до 100 °С. Діапазон визначення концентрації водню в газовій суміші від 0,001 до 100об. %[84].

Застосування твердого електроліту в чутливих елементах газових сенсорів має ряд переваг над матричними та рідкими електролітами: більший термін експлуатації, менша залежність електропровідності від коливань зовнішніх умов (температури та відносної вологості робочої зони). Гідратований оксид стибію впорядкованої структури типу пірохлор складу  $\text{Sb}_2\text{O}_5(3,0-3,5)\text{H}_2\text{O}$  відрізняється високою і стабільною протонною провідністю (електропровідність при 20°C складає 0,055 См/см).

Чутливий елемент сенсора для визначення концентрації хлору складається з твердого електроліту (ПСК), каталітично активних індикаторного та допоміжного електродів. Сенсор для визначення хлору працює наступним чином. У відсутності хлору в повітрі при напрузі 1 В між індикаторним та допоміжним електродами перебігає фоновий струм, який обумовлений побічною реакцією – відновлення кисню. При появі хлору в повітрі, відбувається його адсорбція на поверхні каталітично активного індикаторного електрода та відновлення за реакцією:



утворений хлороводень відлітає в атмосферу. На допоміжному електроді відбувається розклад водяна пара, яка міститься у повітрі, за реакцією:



Утворений кисень відлітає в атмосферу, а утворенні протони мігрують до індикаторного електрода через твердий протонпровідний електроліт. Внаслідок перебігання таких реакцій на електродах виникає ЕРС гальванічного елементу з хлорною деполяризацією. Якщо такий гальванічний елемент замкнути на опір, виникатиме струмовий сигнал, який буде пропорційний величині концентрації хлору в газовій фазі. Також відомі електрохімічні системи на основі гідрату гетерополікислоти стибію для визначення різного роду газів: аміаку; бром, йоду, сірководню, монооксиду вуглецю [85 – 87]

У сьогоденні значного розвитку набула «зелена енергетика», левову частку якої займає воднева. Показано, що у паливних елементах на твердих електролітах ККД дорівнює 50...95 %. У промисловості успішно експлуатуються паливні елементи з потужністю до 50 кВт з ККД вище 50% [88]. Водень може використовуватися не тільки як поновлювальне джерело енергії, але й сприяти зменшенню викидів вуглекислого газу в атмосферу [89].

Основна проблема «зеленої енергетики» – це отримання високочистого відновлювального пального (водню) з мінімальними енергозатратами.

Отримання водню електролізом лугу має ряд недоліків, з яких це мала хімічна стійкість електродних матеріалів до агресивного електроліту. [90]. Альтернативою може бути отримання водню мембранним електролізом води з використанням твердого електроліту. Мембранний електроліз води – це прийнятне та ефективне рішення для технологій первинного збереження енергії [91]. Існують мембранні електролізери, в яких як твердий електроліт застосовують оксид цирконію. Основним недоліком таких електролізерів є висока температура процесу, що збільшує витрати на забезпечення оптимальних умов отримання водню.

Використання гетерополікислот як твердого електроліту є доволі перспективним. Це пов'язано з високою електропровідністю навіть за низької робочої температури процесу електролізу. [92, 93]. Схема такого електролітичного отримання водню наведена на рисунку 1.1.

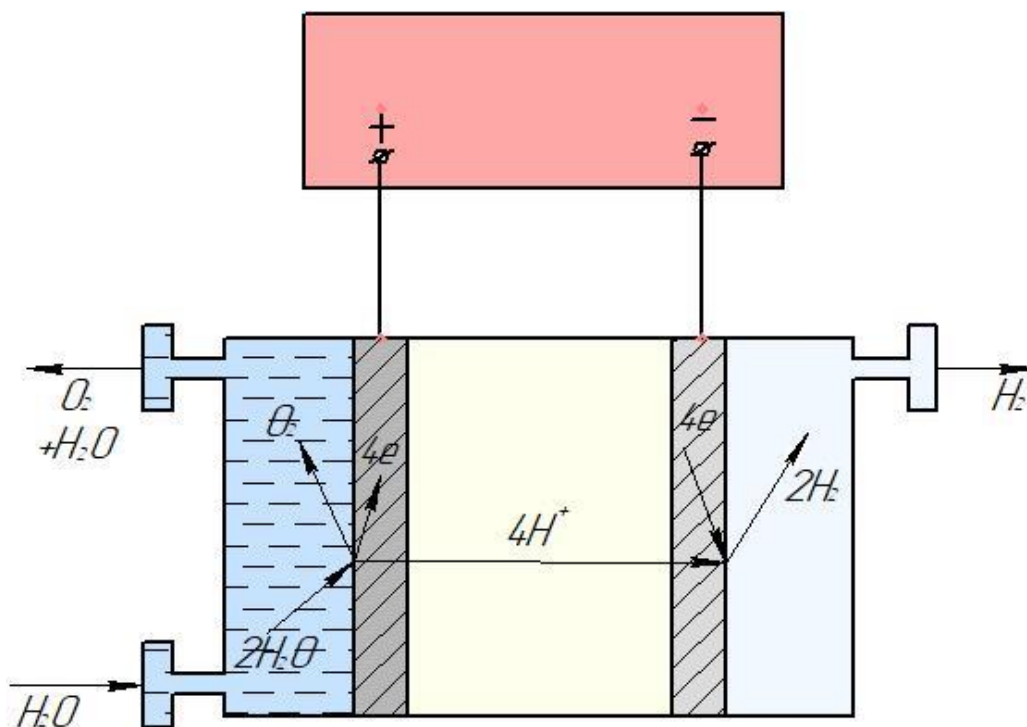
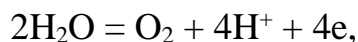


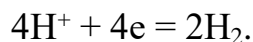
Рисунок 1.1 – Схема отримання водню мембранним електролізом

В анодний простір подається вода, яка окислюється до кисню за реакцією:





утворенні протони мігрують через твердий електроліт до катода, приймають електрони та відновлюються до газоподібного водню за реакцією:



Перевагою даного методу є простота; отримання дуже чистого водню; можливість використання води, а не агресивних та дорогих розчинів; менші затрати електроенергії, внаслідок меншої величини перенапруги виділення водню.

Катодний процес при використанні полімерного протонного твердого електроліту перебігає швидко. Швидкість анодного процесу є лімітованою і визначає швидкість всього процесу [94].

Як електродні матеріали можуть застосовуватися благородні метали чи їх оксиди, які характеризуються малою перенапругою основних процесів [95]. Даний метод розглядався багатьма авторами, але потребує подальшого вивчення та вдосконалення.

**Висновок до розділу 1.** Гетерополікислоти характеризуються доволі високою електропровідністю за звичайних умов. Протонні тверді електроліти мають найбільшу електропровідність внаслідок того, що протон має найвищу рухливість. Це дозволить створити на їх основі різні системи, зокрема електрохімічні сенсори та паливні елементи. Оцінку можливості створення таких систем можна буде зробити, дослідивши електрохімічну поведінку твердого електроліту методом поляризаційних кривих. Доцільним також є встановити вплив методики синтезу на величину електропровідності, кристалографічну структуру та морфологію гідратованої гетерополікислоти на основі стибію.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Реактиви, використані в роботі

Пентахлорид стибію ( $\text{SbCl}_5$ ) – бінарна неорганічна сполук, прозора рідина (інколи забарвлюється в світло-жовтий відтінок через домішки хлору), сильно димить на повітрі, активно реагує з водою. Молекулярна маса 299,02 г/моль, густина 2,336 г/см<sup>3</sup>. Температура плавлення 2,8...4,0 °С, кипіння – 68 °С. Розчиняється в рідкому хлороводні, хлороформі, етанолі, метанолі, аміловому спирті, тетрахлориді карбону. Гігроскопічна речовина, в процесі зберігання в негерметичному посуді утворює кристалогідрати.

Вода ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – бінарна неорганічна сполука, в якій атом кисню пов'язаний з атомами водню ковалентним полярним зв'язком. За нормальних умова безбарвна рідина, без запаху та смаку. Молекулярна маса 18 г/моль.

Гідрат амонію ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) – сполука, яка утворюється при взаємодії аміаку з водою. За нормальних умов безбарвна рідина з сильним запахом. Молекулярна маса 35 г/моль, густина 25 %-ного розчину 0,91 г/см<sup>3</sup>. Температура плавлення мінус 91,5 °С, кипіння – 24,7 °С.

Нітратна кислота ( $\text{HNO}_3$ ) – сильна кислота, яка необмежено розчинна у воді. За нормальних умов безбарвна рідина, яка димить на повітрі. Молекулярна маса 63 г/моль. Температура плавлення мінус 41,59 °С, кипіння 82,6 °С.

Гідроксид літію ( $\text{LiOH}$ ) – біла кристалічна речовина без запаху, сильний луг. Молекулярна маса 24 г/моль, густина – 1,46 г/см<sup>3</sup>. Температура плавлення 462 °С, кипіння – 925 °С. Розчинний у воді, не розчинний в етанолі. При зменшенні температури води розчинність збільшується. Гігроскопічна речовина.

Карбонат літію ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) – неорганічна біла кристалічна речовина без запаху. Молекулярна маса 74 г/моль, густина 2,11 /см<sup>3</sup>. Температура

плавлення 618 °С, кипіння 1310 °С (кипить з розкладанням). Добре розчинна у воді, при зменшенні температури розчинність збільшується.

Ортофосфорна кислота ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) – неорганічна кислота середньої сили. За стандартних умов гігроскопічний безбарвний порошок. Молекулярна маса 98 г/моль. Температура плавлення 42 °С, кипіння – 158 °С. Зазвичай ортофосфорною кислотою називають 85 %-й водний розчин, який є в'язкою безбарвною рідиною без запаху.

Оксихлорид цирконію ( $\text{ZrOCl}_2$ ) – неорганічна сполука, гігроскопічні кристали білого кольору. Добре розчинна у воді, етанолі та діетиловому ефірі. Молекулярна маса 178 г/моль, густина 1,91 г/см<sup>3</sup>. Температура плавлення та розкладання 115 °С.

## 2.2 Об'єкти дослідження

В роботі досліджено зразки ПСК, отримані за різними методиками, які для зручності позначені як **ПСК-і**.

**ПСК-1:** 10 мл пентахлориду стибію по краплині при перемішуванні додавали до 2 л дистильованої води. Утворювану суспензію білого кольору витримували 0,5 год та кип'ятили впродовж 2 год, періодично поповнюючи рівень води; після цього суспензії давали відстоятися та декантацією промивали 2 л дистильованої води. Промитий осад відокремлювали від води на фільтрі. Порошок білого кольору висушували на повітрі до повного видалення вологи (приблизно 1 тиждень) та розтирали в ступці.

**ПСК-2:** 10 мл пентахлориду стибію по краплині при перемішуванні додавали до 2 л води, куди попередньо вводили 30 %-ний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  у кількості 1 мл/л. Утворювану суспензію білого кольору витримували 0,5 год та кип'ятили впродовж 2 год, періодично поповнюючи рівень води; після цього суспензії давали відстоятися та декантацією промивали 2 л дистильованої води. Промитий осад відокремлювали від води на фільтрі.

Порошок білого кольору висушували на повітрі до повного видалення вологи (приблизно 1 тиждень) та розтирали в ступці.

**ПСК-3:** 10 мл пентахлориду стибію по краплині при перемішуванні додавали до 2 л води, куди попередньо вводили 30 %-ний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  у кількості 1 мл/л. Утворювану суспензію білого кольору витримували 0,5 год та кип'ятили впродовж 2 год, періодично поповнюючи рівень води; після цього суспензії давали відстоятися та декантацією промивали 2 л дистильованої води. Промитий осад відокремлювали від води на фільтрі. Порошок білого кольору висушували на паровій бані. Отриману речовину піддавали термічній обробці при температурі  $300\text{ }^\circ\text{C}$  впродовж 5 год у муфельній печі. Після цього порошок промивали 1 л дистильованої води, 2 л води, підкисленої нітратною кислотою з розрахунку 40 мл 55%-ї  $\text{HNO}_3$  на 1 л води, та знову 0,5 л дистильованої води. Отриманий порошок висушували на паровій бані до повного видалення вологи та розтирали в ступці.

**ПСК-4:** 40 мл  $\text{SbCl}_5$  по краплині при перемішуванні додавали до 4 л дистильованої води, утворювався білий гель по всьому об'єму стакана. Через 20 хвилин до отриманого розчину додавали 0,5 л насиченого розчину  $\text{LiOH}$ , після чого отриманий гель фільтрували та висушували на паровій бані до повного видалення вологи. Порошок білого кольору піддавали термічній обробці впродовж 5 годин за температури  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Під час термічної обробки зразки змінювали колір на жовтий. Після цього порошок промивали 1 л дистильованої води, 2 л води, підкисленої нітратною кислотою з розрахунку 40 мл 55%-ї  $\text{HNO}_3$  на 1 л води, та знову 0,5 л дистильованої води. Останнім етапом синтезу було повне видалення вологи на паровій бані та розтирання порошку в ступці.

**ПСК-5:** 40 мл  $\text{SbCl}_5$  по краплині при перемішуванні додавали до 4 л дистильованої води, утворювався білий гель по всьому об'єму стакана. Через 20 хвилин до отриманого розчину додавали 0,5 л насиченого розчину  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , після чого отриманий гель фільтрували та висушували на паровій бані до повного видалення вологи. Після цього порошок промивали 1 л

дистильованої води, 2 л води, підкисленої нітратною кислотою з розрахунку 40 мл 55%-ї  $\text{HNO}_3$  на 1 л води, та знову 0,5 л дистильованої води. Останнім етапом синтезу було повне видалення вологи на паровій бані та розтирання порошку в ступці.

**ПСК-6:** 40 мл  $\text{SbCl}_5$  по краплині при перемішуванні додавали до 4 л дистильованої води, утворювався білий гель по всьому об'єму стакана. Через 20 хвилин до отриманого розчину додавали 0,5 л насиченого розчину  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , після чого отриманий гель фільтрували та висушували на паровій бані до повного видалення вологи. Порошок білого кольору піддавали термічній обробці впродовж 5 годин за температури 300 °C. Під час термічної обробки зразки змінювали колір на жовтий. Після цього порошок промивали 1 л дистильованої води, 2 л води, підкисленої нітратною кислотою з розрахунку 40 мл 55%-ї  $\text{HNO}_3$  на 1 л води, та знову 0,5 л дистильованої води. Останнім етапом синтезу було повне видалення вологи на паровій бані та розтирання порошку в ступці

**ПСК-7:** 10 мл пентахлориду стибію по краплині при перемішуванні додавали до 1 л води, куди попередньо вводили 85 %-ний розчин  $\text{H}_3\text{PO}_4$  у кількості 3 мл/л. Утворювану суспензію білого кольору витримували 0,5 год та кип'ятили впродовж 2 год, періодично поповнюючи рівень води; після цього суспензії давали відстоятися та декантацією промивали 2 л дистильованої води. Промитий осад відокремлювали від води на фільтрі. Порошок білого кольору висушували на повітрі до повного видалення вологи (приблизно 2 тижень) та розтирали в ступці.

**ПСК-8:** 25 мл  $\text{SbCl}_5$ , змішаного з 14,63 г  $\text{ZrOCl}_2$ , по краплині при перемішуванні додаємо до 5 л води, куди попередньо вводили 30 %-ний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  у кількості 2 мл/л. Утворену суспензію білого кольору, витримували 1 год та декантацією промивали 5 л дистильованої води. Промитий осад відокремлювали від води на фільтрі. Порошок білого кольору висушували на паровій бані до повного видалення вологи та розтирали в ступці.

## **2.3 Методи дослідження**

### **2.3.1 Рентгенофазовий аналіз**

Дослідження фазового складу та параметрів кристалографічної комірки отриманих зразків ПСК-і проводили аналізом рентгенограм. Дане дослідження було виконано у сертифікованій лабораторії «Навчально-науковий центр рентгеноструктурного дослідження «КПІ ім. Ігоря Сікорського»», на приладі Ultima IV з наступними характеристиками: максимальна потужність – 3 кВт; напруга на трубці – 20...60 кВ; струм трубки – 2...60 мА; матеріал аноду – мідь; розмір фокусу – 0,4x12 мм; шаг – 0,04 град.; швидкість – 2 град./хв;

### **2.3.2 Дослідження морфології**

Дослідження морфології та мікроструктури отриманих зразків ПСК проводили шляхом порівняння СЕМ-зображень. Дослідження було виконано у «Центрі електронної мікроскопії КПІ ім. Ігоря Сікорського» на скануючому електронному мікроскопі REM-106 зі збільшенням в 1000 та 5000 раз.

### **2.3.3 Поляризаційні дослідження**

Дослідження електрохімічних процесів на межі контакту «ТЕ-електрод» проводили аналізом поляризаційних кривих, отриманих в потенціодинамічному режимі в триелектродній комірці, використовуючи комплекс приладів, який складався з потенціостата ПІ-50-1.1, програматора ПР-8, цифрового мультиметра Unit-T UT61B та персонального комп'ютера. В роботі використовували ртутносульфатний електрод порівняння з потенціалом +0,610 В (н.в.е). Потенціали в роботі наведені відносно

стандартного водневого електрода. Швидкість розгортання потенціалу становила 2 мВ/с. Принципова схема електрохімічної триелектродної комірки наведена на рисунку 2.1.

Комірку виготовляли пошаровим пресуванням під зусиллям пресування 1 т для окремих шарів та з кінцевим зусиллям 10 т. Робочий та допоміжний електрод містили по 0,5 г порошкоподібного титану, активованого платиною у кількості 20 мг Pt/г Ti. Між електродами розмішали шар твердого електроліту, який складався з 1 г ПСК та 0,2 г полімерного зв'язуючого (фторопласт-4). В діафрагму запресовували хлоринові нитки, які відігравали роль електролітичного ключа.

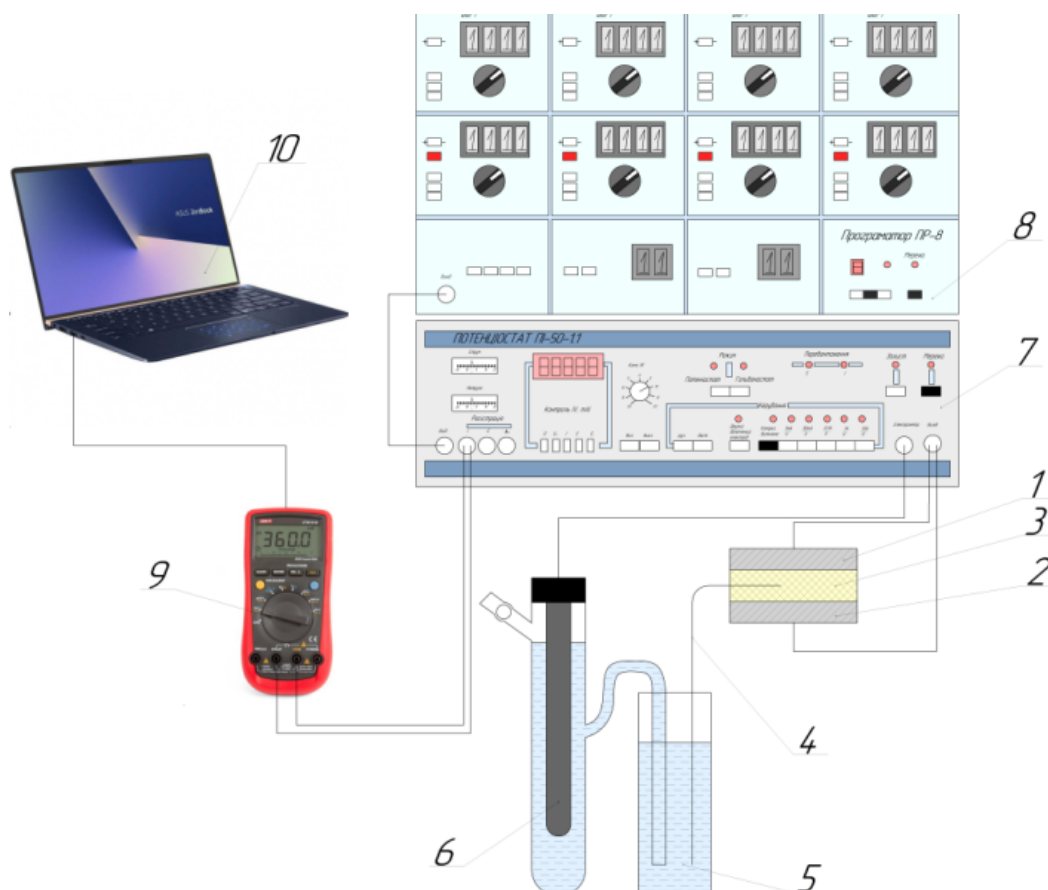


Рисунок 2.1 – Схема електрохімічної триелектродної комірки

1 – робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 3 – твердий протонпровідний електроліт; 4 – сольовий місток; 5 – проміжна ємність з 1н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 6 – електрод порівняння; 7 – потенціостат ПІ-50-1.1; 8 – програматор ПР-8; 9 – цифровий мультиметр Unit-T UT61B; 10 – персональний комп'ютер.

### 2.3.4 Вимірювання електропровідності

Електропровідність гідратованих гетерополікислот визначали за величиною опору, який вимірювали на мості змінного струму Р5021 з частотою 2 кГц. Зразок виготовляли пресуванням, для чого 0,5 г ПСК змішували з 0,1 г фторопласту ФТ-4, та запресовували між двома обкладками, виготовленими з порошкоподібного титану. Зусилля пошарового пресування становило 1 т, кінцеве зусилля пресування становило 10 т. Діаметр таблетки складав  $1,8 \cdot 10^{-2}$  м, площа  $2,54 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>, товщина шару твердого електроліту  $0,85 \cdot 10^{-3}$  м.

Вимірювання електропровідності виконували за фіксованої вологості, для цього зразки витримували в ексикаторі над насиченими розчинами солей (табл.2.1) Залежність між активністю водив електроліті і його молярністю описується рівнянням [96-98]:

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -0,018 \cdot \nu \cdot m \cdot \Phi$$

де  $\nu$  – число частинок, які утворюються при дисоціації;  $\Phi$  – осмотичний коефіцієнт; 0,018 – молекулярна маса води.

Таблиця 2.1 – Відносна вологість газової фази над насиченими розчинами електролітів

| Сполука                    | Розчинність, г/100 г води | $a_{\text{H}_2\text{O}}$ | Вологість, % |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------|
| $\text{Na}_3\text{PO}_4$   | 14,5                      | 0,97                     | 97           |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 52,2                      | 0,95                     | 95           |
| $\text{MgSO}_4$            | 35,1                      | 0,90                     | 90           |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4$   | 19,2                      | 0,85                     | 85           |
| $\text{NaCl}$              | 35,9                      | 0,76                     | 76           |

Величину питомої електропровідності розраховували за формулою:



$$\sigma_i = \frac{1}{R_i} \cdot \frac{l}{S},$$

де  $\sigma_i$  – питома електропровідність, См/м;  $R_i$  – опір, Ом;  $l$  – товщина твердого електроліту, м;  $S$  – площа, м<sup>2</sup>.

Відповідно відносна вологість газової фази над розчином електроліту пов'язана з активністю води в розчині електроліту:

$$rH = a_{H_2O} \cdot 100$$

### 2.3.5 рН-метричне титрування

Оцінювання величини концентрації протонів, яка припадає на одиницю маси ПСК-і, проводили використовуючи рН-метричне титрування. Для цього 1 г ПСК змішували 10 мл дистильованої води. Стакан зі суспензією поміщали на магнітну мішалку. Титрування проводили 0,09 М розчином NaOH, концентрацію якого встановлювали титруванням 0,1 М розчином HCl. Вимірювання рН здійснювали за допомогою рН-метра рН-150МІ. Додавання титранту виконували за стабільного впродовж 10 хв значення рН.

### 2.3.6 Дослідження чутливих елементів газового електрохімічного сенсора

Електрохімічні комірки виготовляли шляхом пошарового пресування сумішей компонентів. Шари пресували під тиском 40 кПа, а кінцеве зусилля становило 360 – 390 кПа, що перевищує межу текучості титану. Виготовлені чутливі елементи мали вигляд таблеток діаметром 18 мм та висотою 5 – 10 мм. Дослідження проводилися за температури 20±1 °С, атмосферному тиску 745±10 мм. рт. ст. і витраті газової суміші 0,020±0,0004 м<sup>3</sup>·год<sup>-1</sup>. Схема дослідження чутливих елементів сенсорів приведена на рисунку 2.2. Склад хлорповітряної суміші задавали за допомогою кулонометричного генератора розробки кафедри ТЕХВ КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Час перехідних процесів (швидкодію,  $\tau_{0,9}$ ) знаходили з залежності хроноамперограм чутливих елементів, як показано на Рисунок 2.3

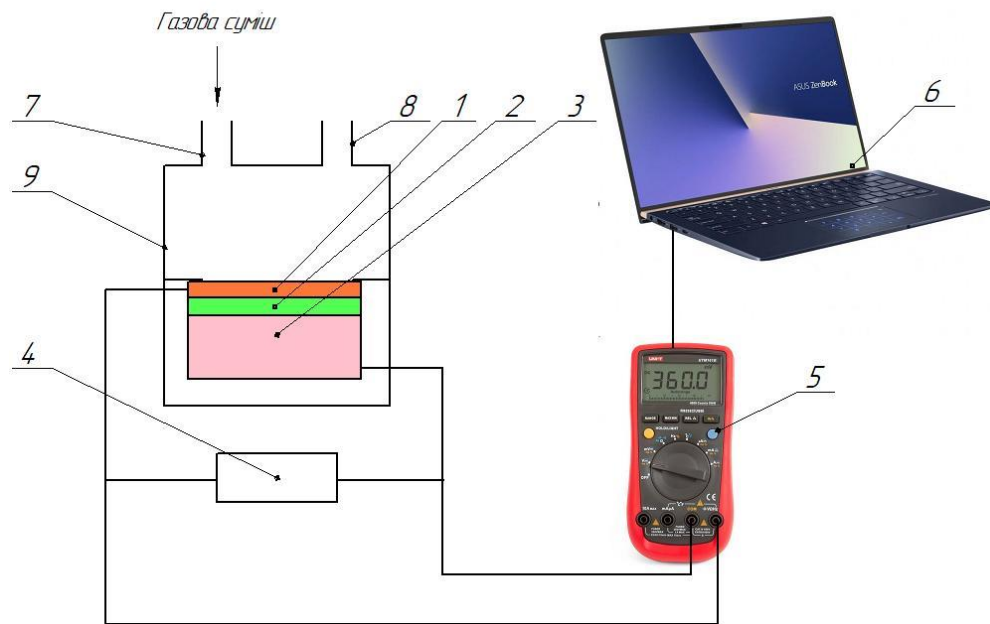


Рисунок 2.2 Схема дослідження чутливого елемента:

1 – Індикаторний електрод; 2 – твердий електроліт; 3 – допоміжний електрод;  
4 – резистор; 5 – цифровий мультиметр Unit-T UT61B; 6 – персональний комп'ютер; 7 – патрубок введення газової суміші; 8 – патрубок виведення газової суміші;

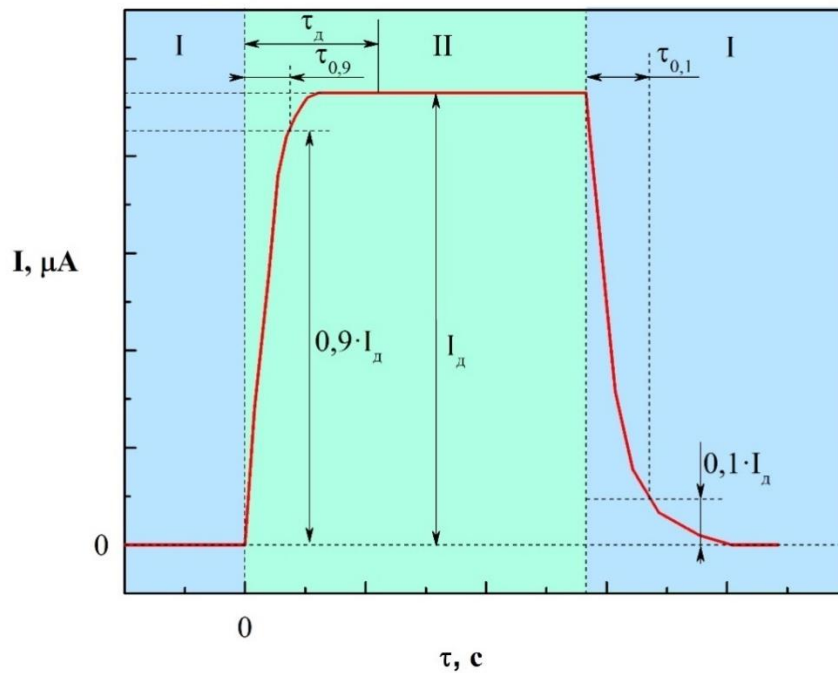


Рисунок 2.3 – Визначення часу перехідних процесів (швидкодії сенсора).

Зони: I – повітря, II – газова суміш з певним вмістом визначуваного компонента.

### 2.3.7 Дослідження мембранного електролізера для отримання водню

Мембранний електроліз води проводили у двоелектродній комірці. Комірку виготовляли пошаровим пресуванням під зусиллям 1 т для окремих шарів та з кінцевим зусиллям 10 т. Електроди містили по 0,5 г порошкоподібного титану, активованого платиною у кількості 20 мг Pt/г Ti. Між електродами розмішали шар твердого електроліту, який складався з 1 г ПСК та 0,2 г полімерного зв'язуючого (фторопласт-4).

Виготовлену комірку затискали у корпусі з оргскла, в анодний простір подавалася дистильована вода, а водень, який утворювався на катоді, збирали через газовідвідну трубку в евідіометр. Схема електролізера приведена на рисунку 2.4.

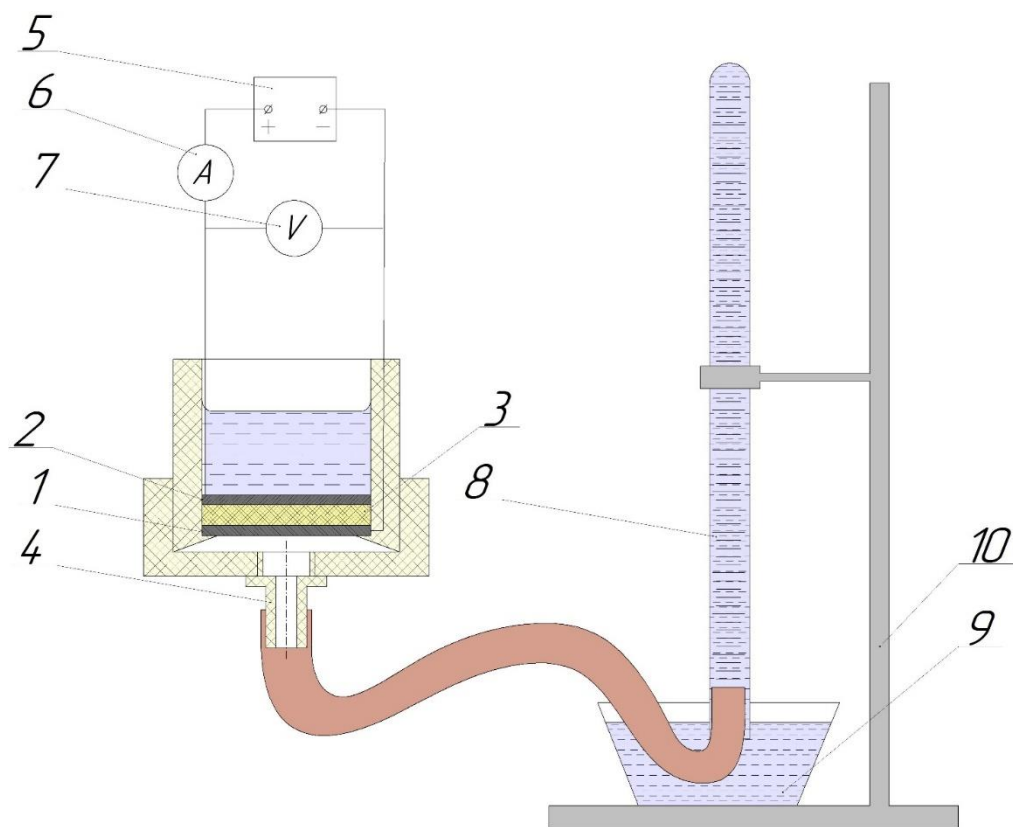


Рисунок 2.4 – Схема установки для отримання водню:

1 – катод; 2 – анод; 3 – твердий електроліт; 4 – штуцер виведення водню; 5 – джерело живлення (потенціостат ПІ-50-1.1); 6 – амперметр; 7 – вольтметр; 8 – евідіометр; 9 – кристалізатор з водою; 10 – штатив;

## РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

### 3.1 Вплив умов синтезу на структуру гетерополікислоти стибію

Спектри рентгенофазового аналізу ПСК-1 наведено на рисунку 3.1. Аналізуючи піки спектру, хімічна формула зразка має вигляд  $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$ , згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Зразок належить до 227 кристалографічної групи, зі кубічною структурою Fd-3m типу пірохлору. Структура зразка є стабільною, але повторний аналіз через 3 місяці дав аналогічний спектр. Хімічну формулу  $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$  умовно можна скоротити та записати як  $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

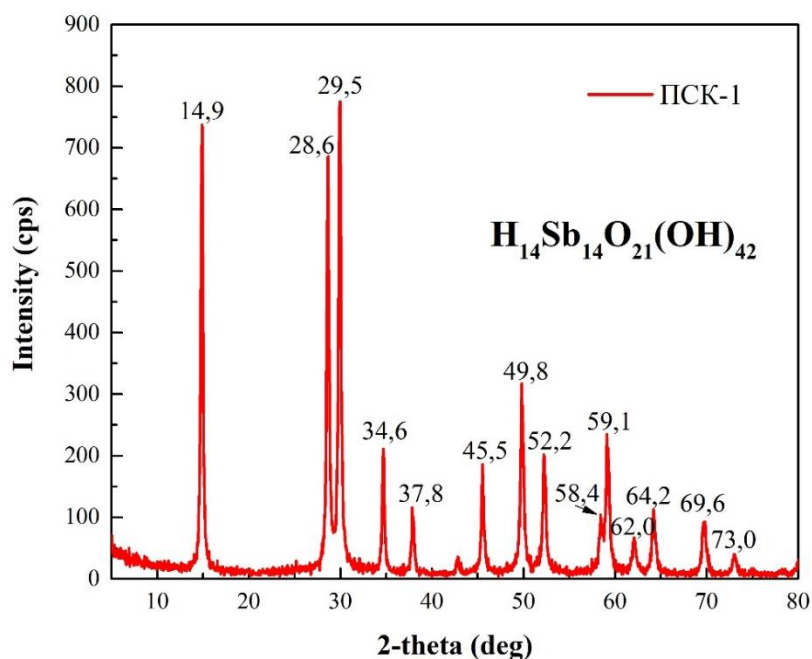


Рисунок 3.1 – Рентгенограма зразка ПСК-1

Спектри рентгенофазового аналізу ПСК-2 наведено на рисунку 3.2. Як видно з рисунку, зразок ПСК немає кристалічної структури. Аморфні структури не ідентифікуються методом рентгенофазового аналізу, але відсутні явно виражені піки спектру.

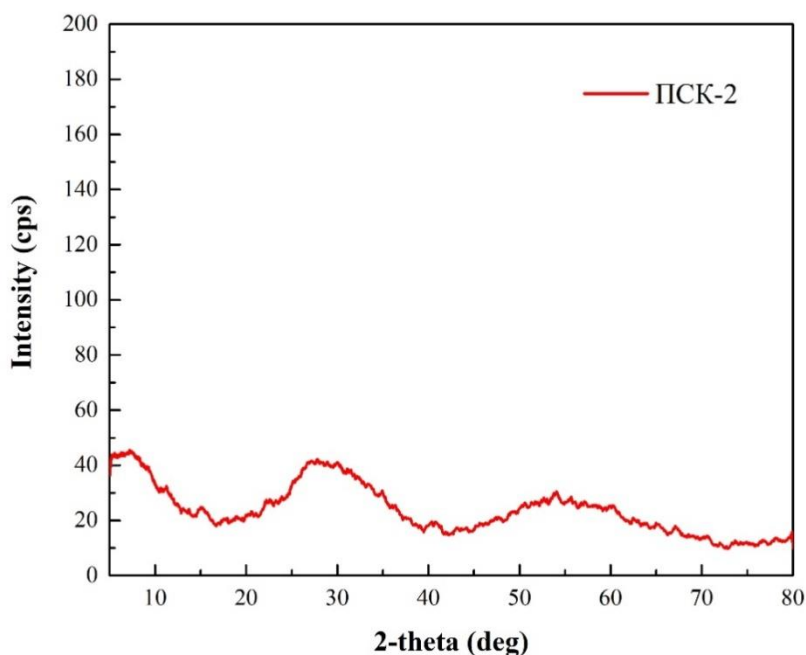


Рисунок 3.2 – Рентгенограма зразка ПСК-2

Спектри рентгенофазового аналізу ПСК-3 наведено на рисунку 3.3. Аналізуючи піки спектру, хімічна формула зразка має вигляд  $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$ , згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Зразок належить до 227 кристалографічної групи, зі кристалічною кубічною структурою Fd-3m типу пірохлору.

Спектри рентгенофазового аналізу ПСК-4 наведено на рисунку 3.4. Аналізуючи піки спектру, хімічна формула зразка має вигляд  $\text{HSbO}_3 \cdot 1,62\text{H}_2\text{O}$ , згідно індивідуальної картки ICDD 00-049-0994. Зразок належить до 200 кристалографічної групи, зі кристалічною кубічною структурою Pm-3.

Спектри рентгенофазового аналізу ПСК-5 наведено на рисунку 3.5. Аналізуючи піки спектру, хімічна формула зразка має вигляд  $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_4$ , згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Зразок

належить до 227 кристалографічної групи, зі кристалічною кубічною структурою Fd-3m типу пірохлору. Даний зразок є аналогічним ПСК-1 і ПСК-3.

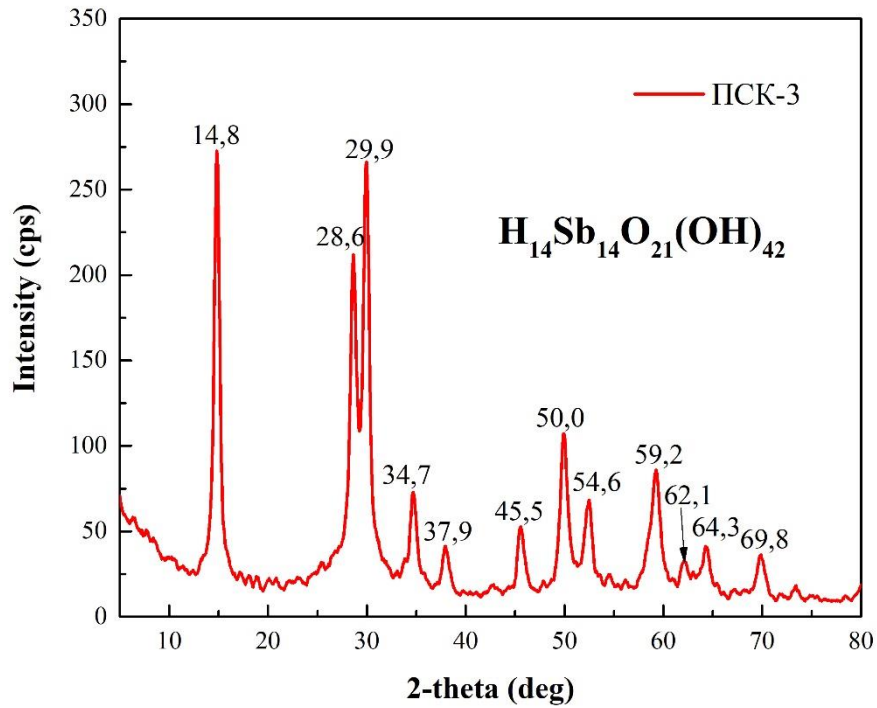


Рисунок 3.3 – Рентгенограма зразка ПСК-3

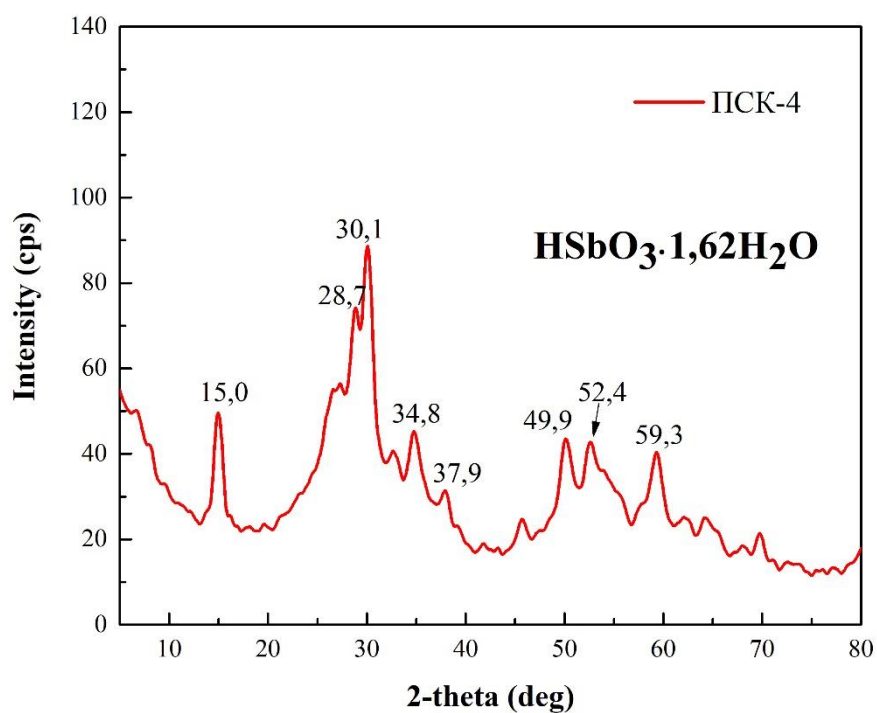


Рисунок 3.4 – Рентгенограма зразка ПСК-4

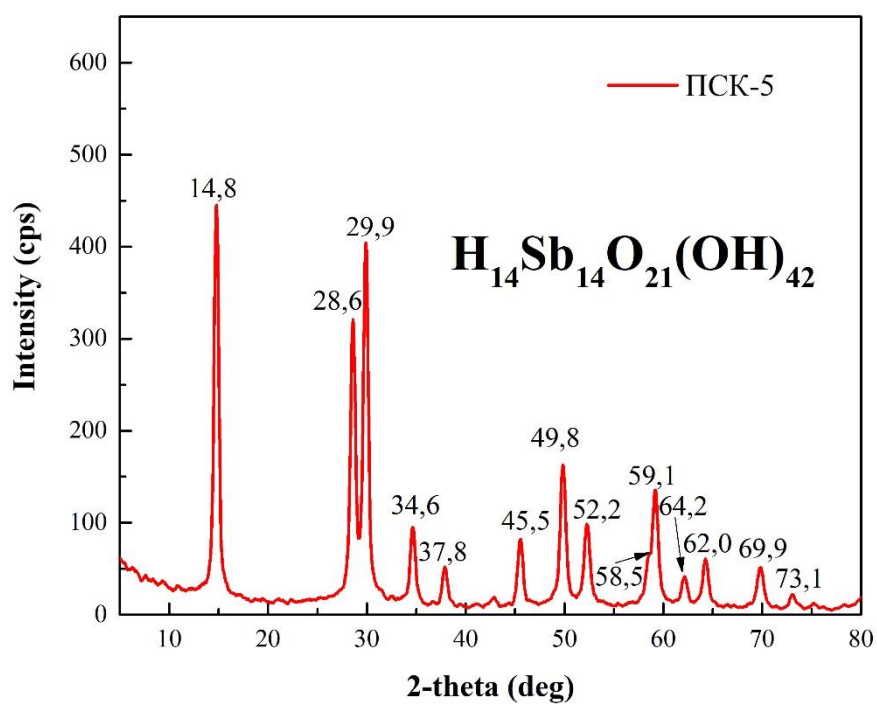


Рисунок 3.5 – Рентгенограма зразка ПСК-5

Аналізуючи спектр інтенсивності рентгенофазового аналізу зразка ПСК-6, хімічна формула зразка ПСК-6 має вигляд  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,15\text{H}_2\text{O}$ , згідно індивідуальної картки ICDD 00-050-1374. Нажаль, в даній картці не була вказана структура та кристалографічна група. Оскільки сполука такого типу, згідно літературними даними, має найкращу електропровідність, було вирішено перевірити відтворюваність методики синтезу, та знову проведено два рентгенофазових аналізи. Було отримано продукт з хімічною формулою  $\text{HSbO}_3 \cdot 1,62\text{H}_2\text{O}$  згідно індивідуальної картки ICDD 00-049-0994, з кристалічною структурою типу Rm-3, 200 кристалографічна група, та  $\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$  згідно індивідуальної картки ICDD 00-010-0388, з кристалічною кубічною структурою Fd-3m типу пірохлору, 227 кристалографічна група. Таку розбіжність результатів можна пояснити тим, що в процесі термічної обробки температура не відповідала  $300^\circ\text{C}$ , а коливалася в певному діапазоні, що привело до структурної зміни продукту, зменшення валентності, та утворення різних продуктів.

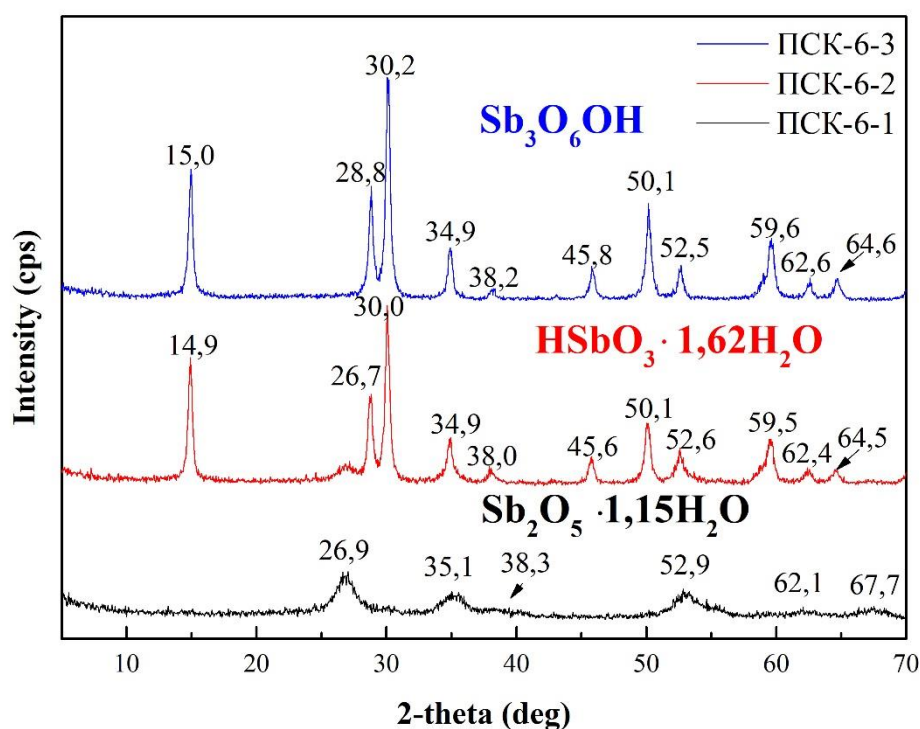


Рисунок 3.6 – Рентгенограма зразка ПСК-6



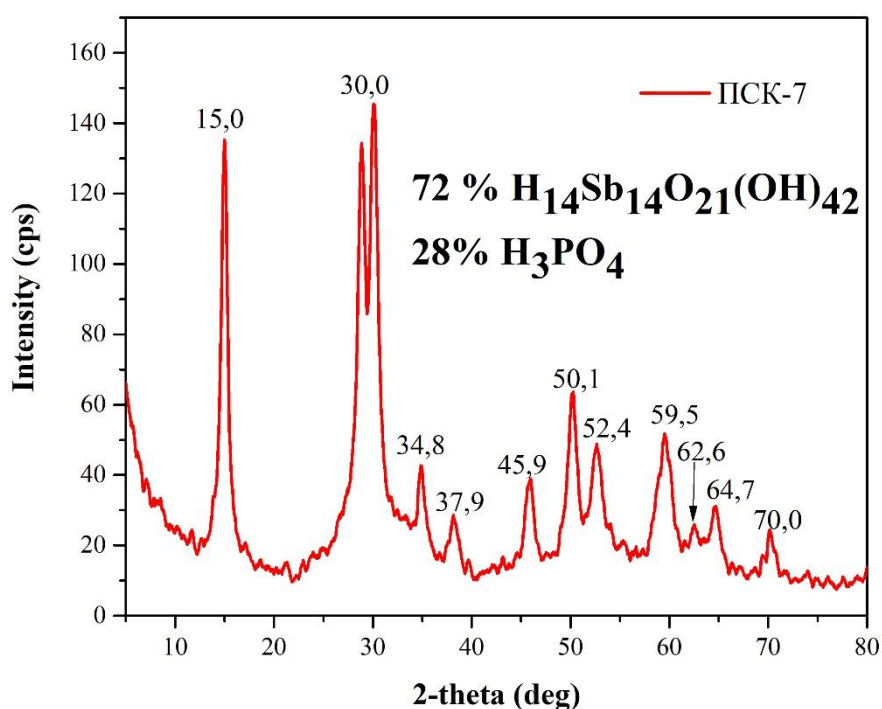


Рисунок 3.7 –Рентгенограма зразків ПСК-7

Як видно зі спектром інтенсивності рентгенофазового аналізу (рисунок 3.7), отримано композиційний продукт, який складається з суміші 72%  $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_{42}$  та 28 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_{42}$  має кристалічну кубічну структуру Fd-3m типу пірохлору згідно індивідуальної картки ICDD 00-030-0619. Ортофосфорна кислота була ідентифікована за карткою ICDD 01-083-0688, має 14 кристалографічну групу зі структурою P121/c1.

Зведені результати хімічних формул, кристалографічних груп та констант кристалографічної комірки приведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Зведені результати рентгенофазового аналізу зразків ПСК

| №ПС<br>К | Хімічна формула  | Кристалог<br>рафічна<br>група | a, Å  | b, Å  | c, Å  | α,<br>град | β,<br>град | γ,<br>град |
|----------|--|-------------------------------|-------|-------|-------|------------|------------|------------|
| 1        | $\text{H}_{14}\text{Sb}_{14}\text{O}_{21}(\text{OH})_{42}$ | 227                           | 10,36 | 10,36 | 10,36 | 90         | 90         | 90         |

|   |                                |                              |       |       |       |    |     |    |
|---|--------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|----|-----|----|
|   |                                | (Fd-3m)                      |       |       |       |    |     |    |
| 2 | -                              | -                            | -     | -     | -     | -  | -   | -  |
| 3 | $H_{14}Sb_{14}O_{21}(OH)_{42}$ | 227<br>(Fd-3m)               | 10,34 | 10,34 | 10,34 | 90 | 90  | 90 |
| 4 | $HSbO_3 \cdot 1,62H_2O$        | 200<br>(Pm-3)                | 10,32 | 10,32 | 10,32 | 90 | 90  | 90 |
| 5 | $H_{14}Sb_{14}O_{21}(OH)_{42}$ | 227<br>(Fd-3m)               | 10,36 | 10,36 | 10,36 | 90 | 90  | 90 |
| 6 | $Sb_2O_5 \cdot 1,15H_2O$       | -                            | -     | -     | -     | -  | -   | -  |
|   | $HSbO_3 \cdot 1,62H_2O$        | 200<br>(Pm-3)                | 10,30 | 10,30 | 10,30 | 90 | 90  | 90 |
|   | $Sb_3O_6OH$                    | 227<br>(Fd-3m)               | 10,30 | 10,30 | 10,30 | 90 | 90  | 90 |
| 7 | $H_3PO_4$                      | 14<br>(P121/c <sub>1</sub> ) | 5,88  | 4,30  | 12,58 | 90 | 105 | 90 |
|   | $H_{14}Sb_{14}O_{21}(OH)_{42}$ | 227<br>(Fd-3m)               | 10,31 | 10,31 | 10,31 | 90 | 90  | 90 |
| 8 | -                              | -                            | -     | -     | -     | -  | -   | -  |

### 3.2 Вплив умов синтезу на морфологію гетерополікислоти стибію

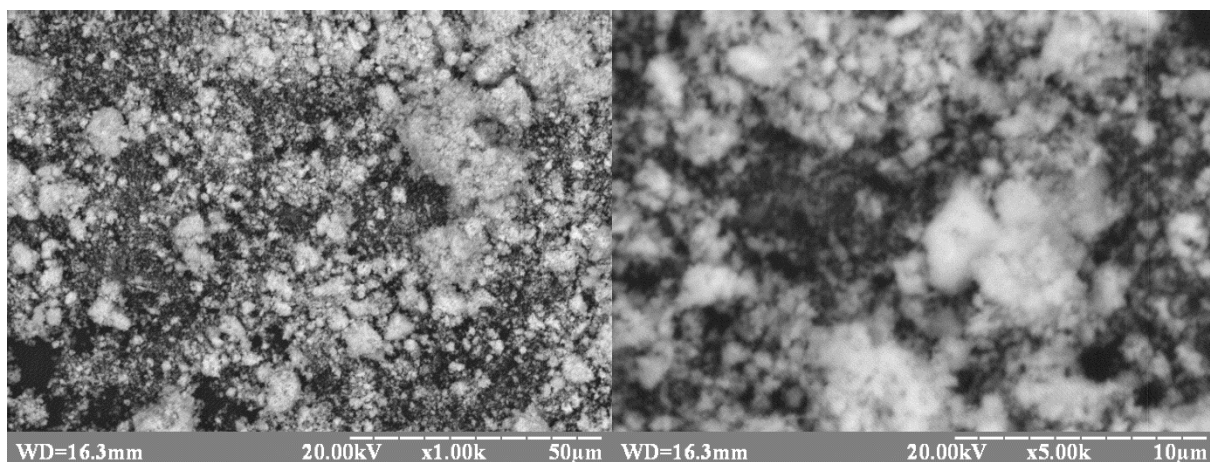
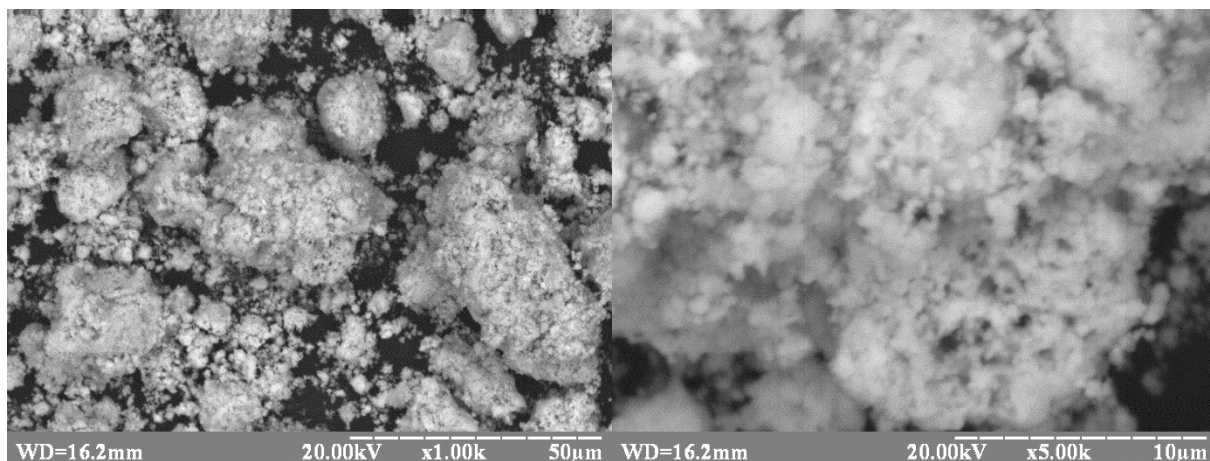
Дослідження морфології синтезованих продуктів ПСК-і виконували на основі СЕМ-зображень.

Як видно на СЕМ-зображеннях, які зображені на Рисунок 3.8 зразок ПСК- 1 є надзвичайно дрібнодисперсним, проте в процесі зберігання відбувається агломерація окремих зерен.

Порівнюючи рисунки 3.9 та 3.10 можна зробити висновок, що зразок порошку ПСК-2 має більші розміри. Це пов'язано з тим, що ПСК-2 має аморфну структуру, яка містить більшу кількість води, що призводить до злипання гранул та збільшення їх розмірів. На відміну ПСК-3, який по суті є термічно обробленим зразком ПСК-2, втратив частину води, та став більш кристалічним, та мікроструктура стала більш розгалуженою та шорсткішою.

Аналізуючи Рисунок 3.10-3.13 можна прослідкувати, що вплив сторонньої речовини ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) практично не впливають на морфологію отриманих зразків. Різний розмір гранул можна пояснити різною силою подрібнення зразків у ступці. Термічна обробка позитивно впливає на зменшення розміру, що насамперед пов'язано зі збільшенням кристалічності отриманих зразків та призводить до збільшення їх крихкості. Чим менший розмір гранул порошку, тим кращий контакт між ними, що своєю чергою має полегшити транспортування протонів та збільшити електропровідність твердого електроліту.

Явний вплив модифікатора помітний у випадку застосування ортофосфорної кислоти – в результаті утворюється дуже дрібнодисперсний осад, схильний до злипання. Це пояснюється високою гігроскопічністю утворених фосфатних структур через схильність до гідролізу.

**а****б**

**В****Г**

Рисунок 3.8 – СЕМ-зображення ПСК-1: а, б – після синтезу; в, г – через 3 місяці зберігання;

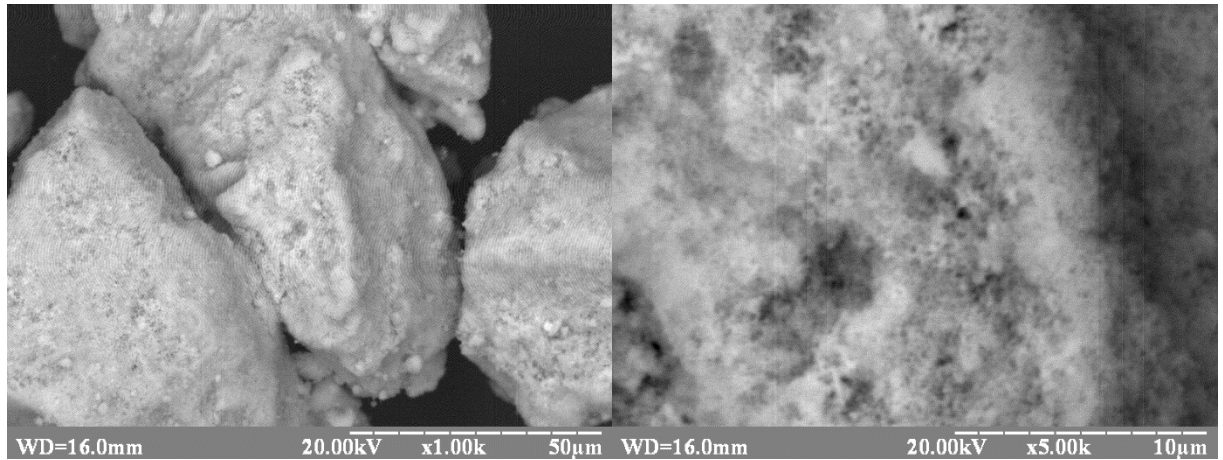


Рисунок 3.9 – СЕМ-зображення ПСК-2

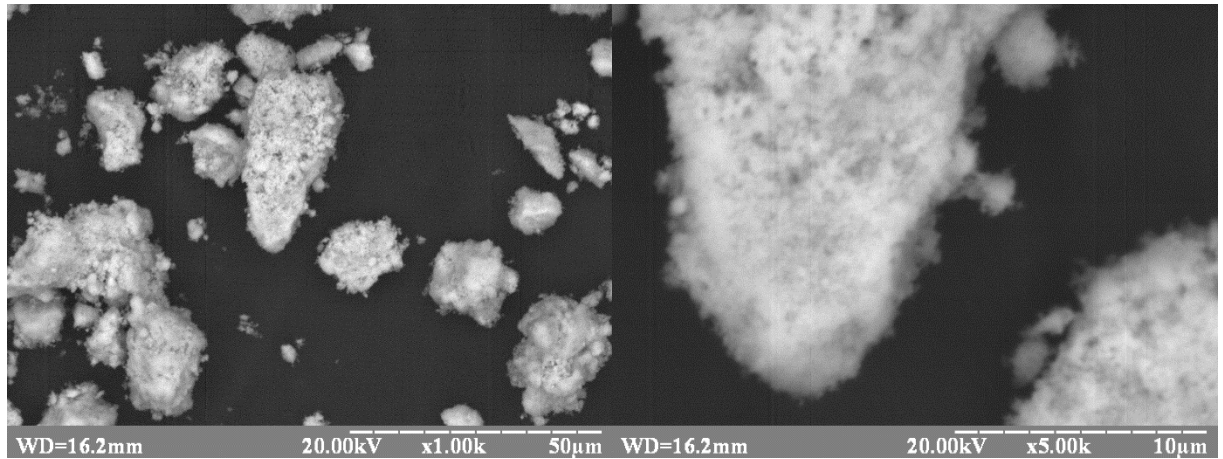


Рисунок 3.10 – СЕМ-зображення ПСК-3

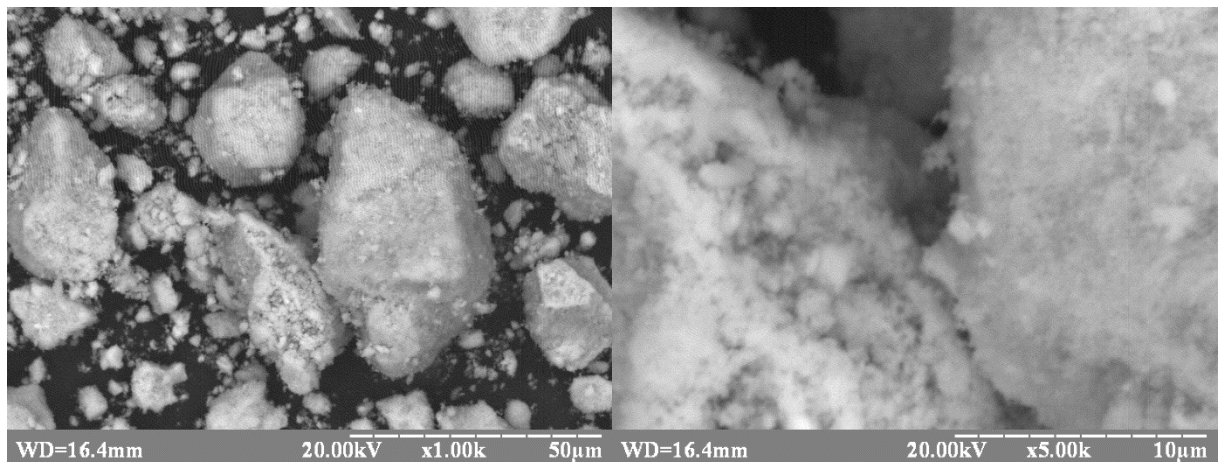


Рисунок 3.11 – СЕМ-зображення ПСК-4



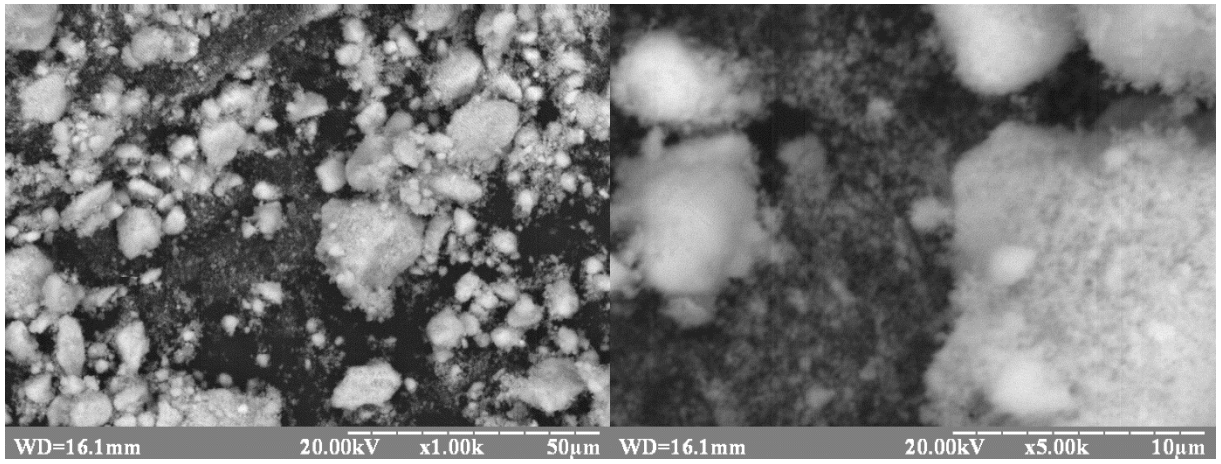
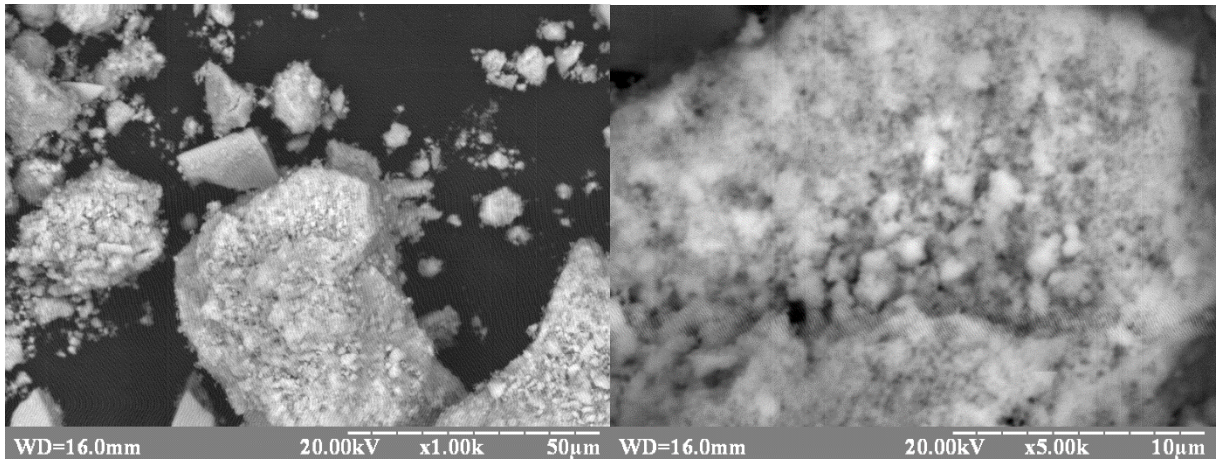
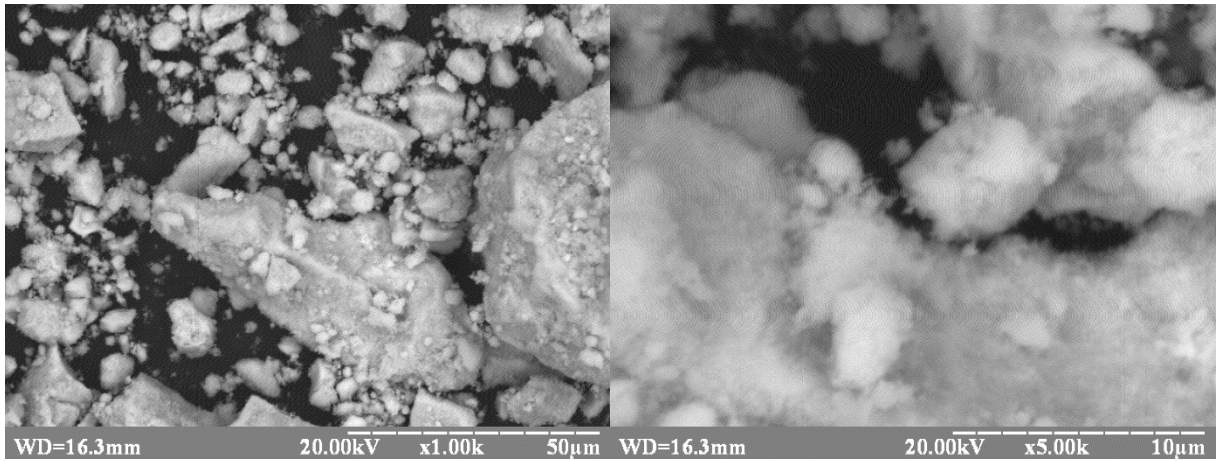


Рисунок 3.12 – СЕМ-зображення ПСК-5:



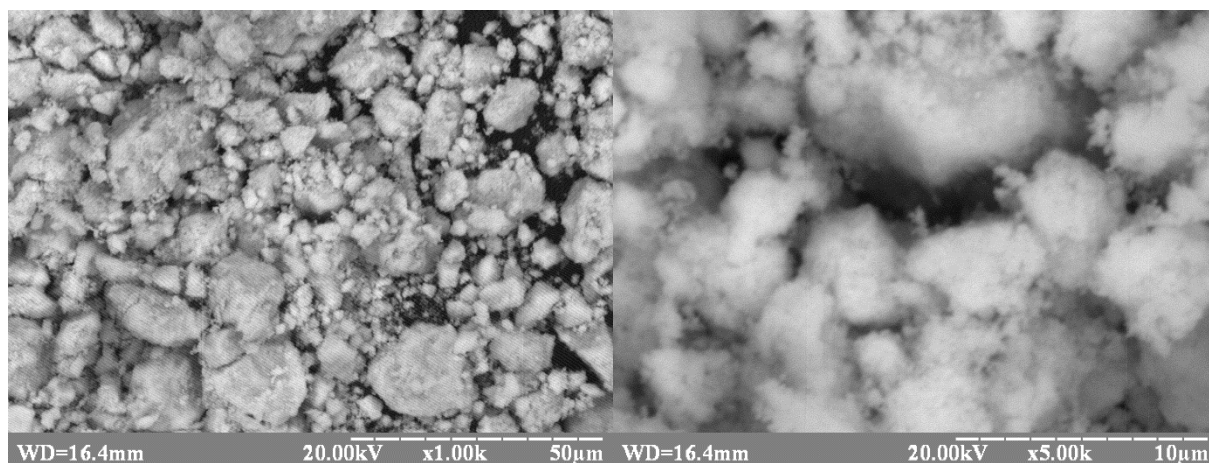
**а**

**б**



**в**

**г**



д

з

Рисунок 3.13 – СЕМ-зображення ПСК-6: а, б –  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,15\text{H}_2\text{O}$ ; в, г –  $\text{HSbO}_3 \cdot 1,62\text{H}_2\text{O}$ ; д, з –  $\text{Sb}_3\text{O}_6\text{OH}$

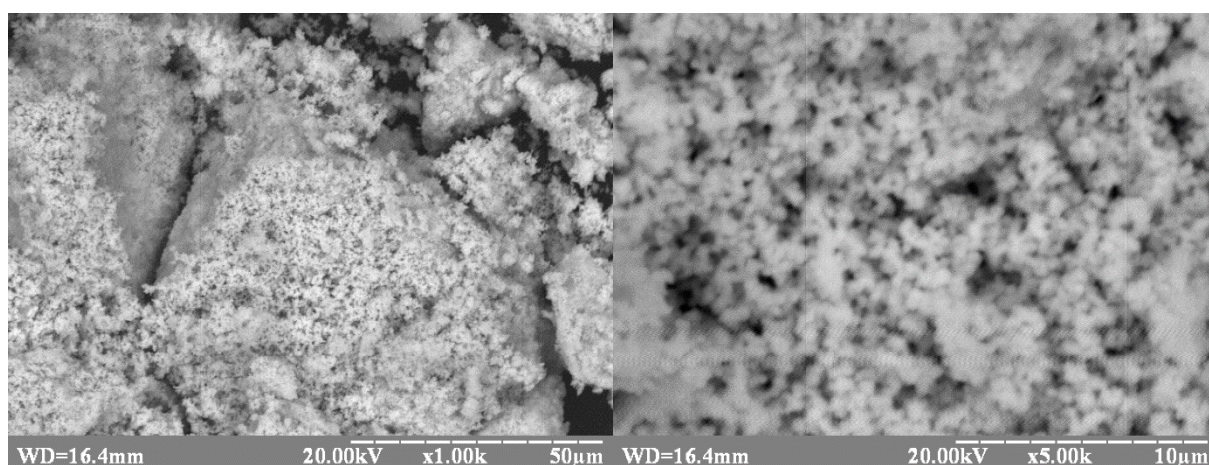


Рисунок 3.14 – СЕМ-зображення ПСК-7

### 3.3 Вплив умов синтезу на електропровідність гетерополікислоти стибію

Залежність електропровідності зразка ПСК-1 в часі приведена на рисунку 3.15



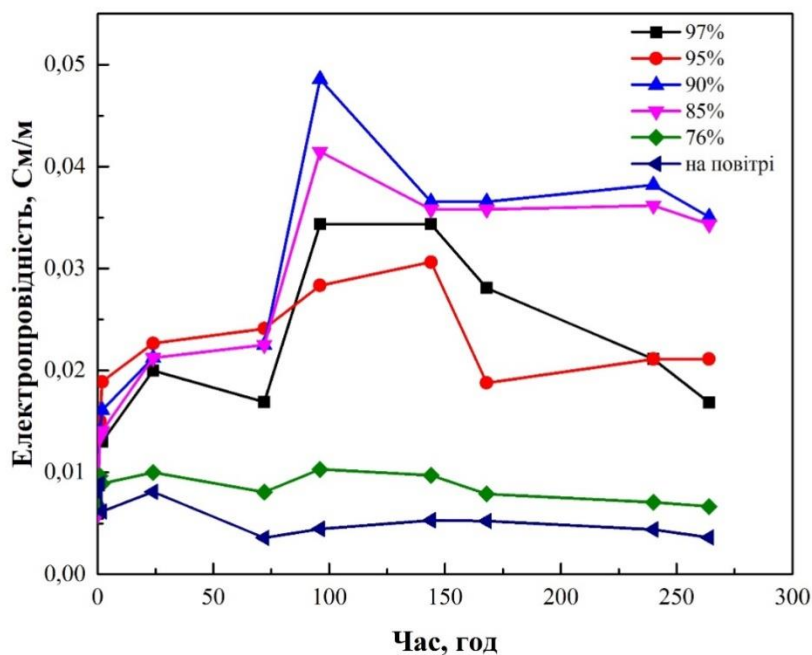


Рисунок 3.15 – Залежність електропровідності в часі зразка ПСК- 1

Як видно з рисунка електропровідність збільшується при зростанні відносної вологості середовища. Це пов'язано зі збільшенням кількості сорбційної води в структурі ПСК, що призводить до збільшення кількості протонпровідних груп і зменшення електричного опору.

Найбільше значення електропровідності спостерігається за відносної вологості 90%, хоча в теорії найбільша електропровідність мала б бути при найвищій вологості. Даний ефект можна пояснити тим, що у ексікаторі з вологістю 95 % та 97 % встановлювалася певна рівновага води, яка містилася в міжкристалічному просторі гетерополікислоти та у газовій фазі над розчином електроліту. При вилученні зразка для вимірювання електричного опору на мості змінного струму проходило порядку 30...60 с. Через те, що відносна вологість у лабораторії, у якій проводилося дослідження, становила від 35% до 60%, то до моменту вимірювання встановлювалася інша рівновага і кількість води, що залишалася у твердому електроліті, зменшувалася, відповідно електричний опір зростав.

Аналогічна картина спостерігалася і на зразку ПСК-8 (рис. 3.16), але величина електропровідності була майже в два рази нижча, чим в зразка ПСК - 1.

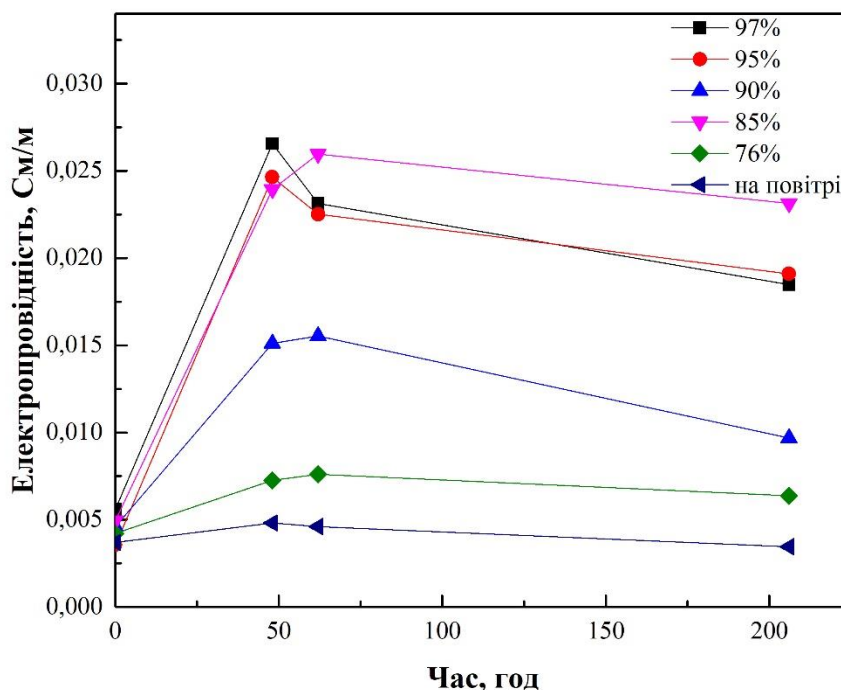


Рисунок 3.16 – Залежність електропровідності в часі зразка ПСК-8

### 3.4 Вплив умов синтезу на електрохімічну стабільність гетерополікислоти стибію

Дослідження електрохімічної поведінки зразків твердого електроліту дозволяє визначити наявність редокс-форм, що буде зменшувати так зване «вікно електрохімічної стабільності» електроліту та звужувати галузі його застосування.

Як видно з циклічної поляризаційної кривої (рисунок 3.17), знятої зі швидкістю розгортання потенціалу 2мВ/с, рівноважний потенціал зразка ПСК-1 становив +0,760 В. Циклування виконували від рівноважного потенціалу в анодну сторону до потенціалу +2,1 В та в катодну сторону до потенціалу -1,1 В та знову до рівноважного потенціалу.



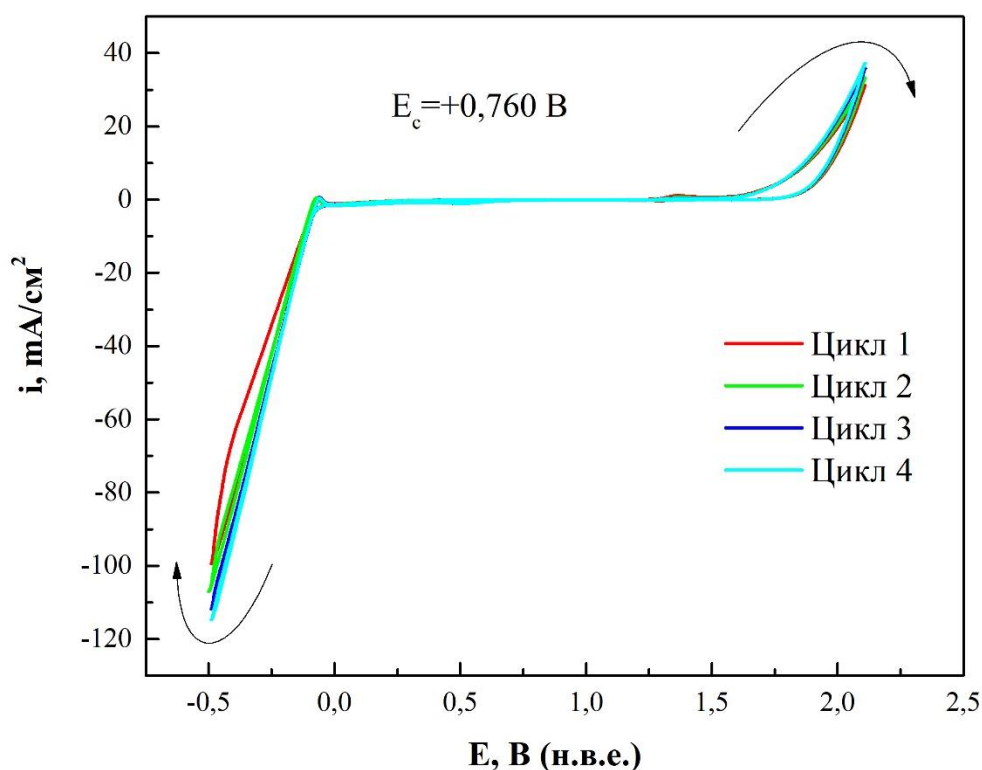
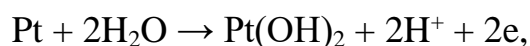


Рисунок 3.17 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-1

При анодній поляризації спостерігали хвилю анодного струму в діапазоні потенціалів 1,2...1,5 В, що відповідає процесу окислення платини по стадійному механізму за реакціями:



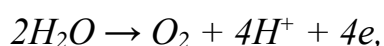
$$E_{\text{Pt}(\text{OH})_2/\text{Pt}, \text{H}_2\text{O}}^p = 0,980 - 0,0591 \cdot \text{pH} = 0,861 \text{ В},$$



$$E_{\text{Pt}(\text{OH})_2/\text{Pt}, \text{H}_2\text{O}}^p = 1,045 - 0,0591 \cdot \text{pH} = 0,927 \text{ В}.$$

Даний екстремум при циклуванні зменшується, це пов'язано зі зменшення кількості води, яка приймає участь в окисленні платини, внаслідок витрачання її на процес виділення кисню.

Подальший зсув потенціалу призводить до розкладання води та виділення кисню за реакцією:



$$E_{H_2O/O_2}^p = 1,229 - 0,0591 \cdot pH = 1,1108 \text{ В.}$$

Максимальний анодний струм при циклуванні зростає, а на зворотному ході поляризаційної кривої в діапазоні потенціалів 1,6...2,1 В спостерігаються струми, що відповідають відновленню адсорбованого кисню.

Зсув потенціалу від -0,1В до -0,5В супроводжується стрімким наростанням струму, при цьому на межі поділу «ТЕ-Pt» реалізується реакція:



рівноважний потенціал якої при рН 2 становить:

$$E_{2H^+/H_2}^p = -0,0591 \cdot pH = -0,1182 \text{ В.}$$

Відмінність теоретично розрахованого потенціалу виділення кисню та експериментального з поляризаційної кривої можна пояснити тим, що виміряне рН не є реальним. Для визначення рН 1 г ПСК змішували з 10 мл дистильованої води, тому реальна концентрація протонів в сухому ПСК набагато більша.

Аналогічні криві були зняти для інших зразків ПСК (рисунках 3.18-3.24)

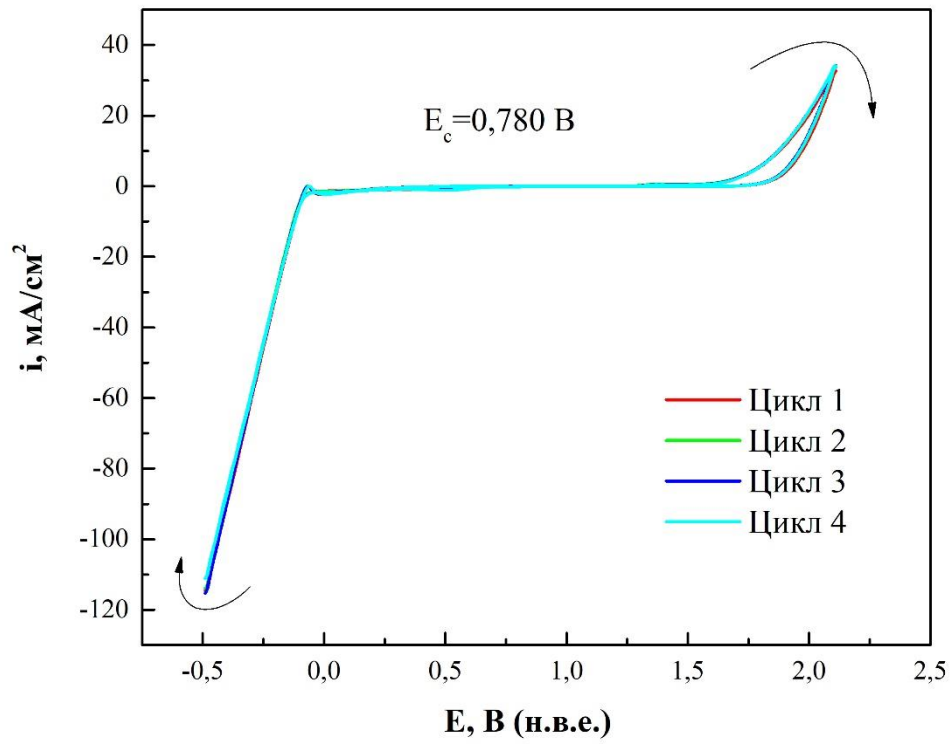


Рисунок 3.18 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-2

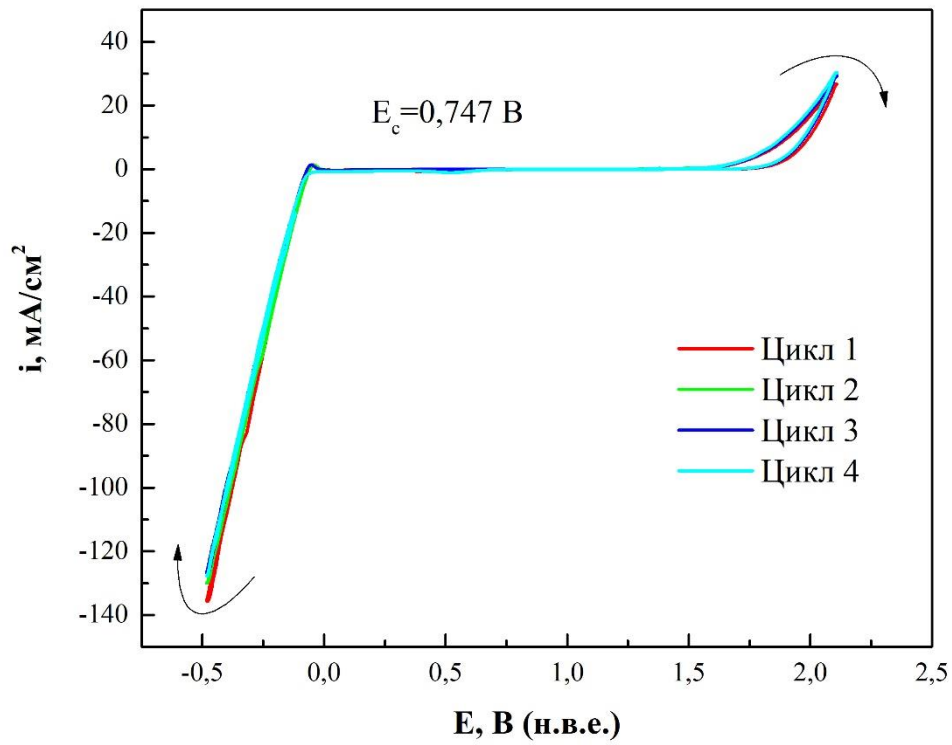


Рисунок 3.19 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-3

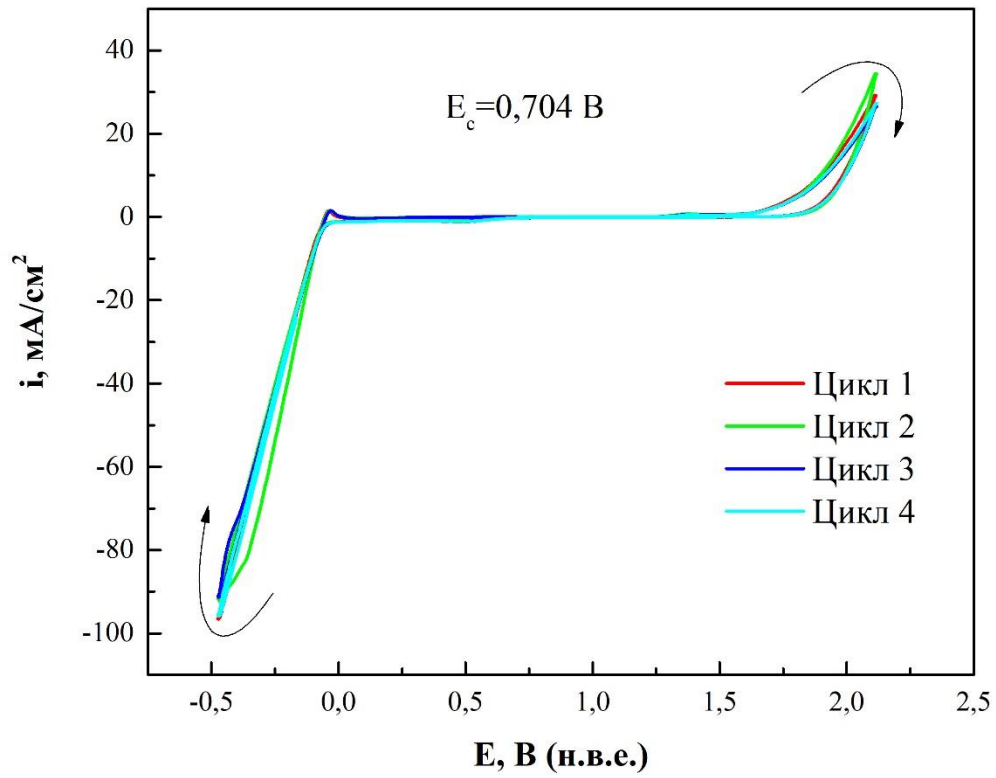


Рисунок 3.20 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-4

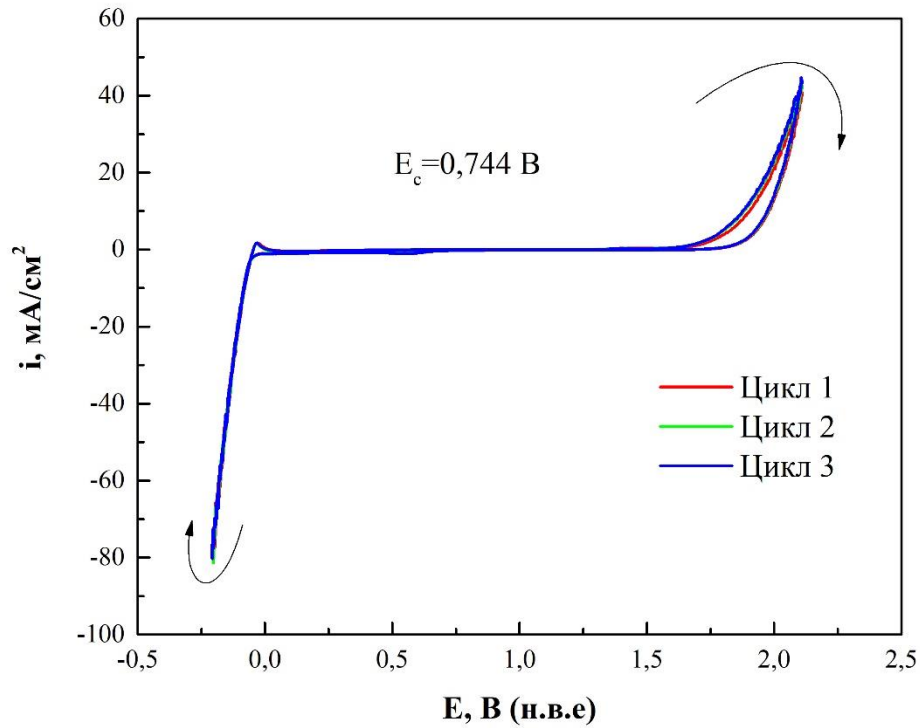


Рисунок 3.21 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-5

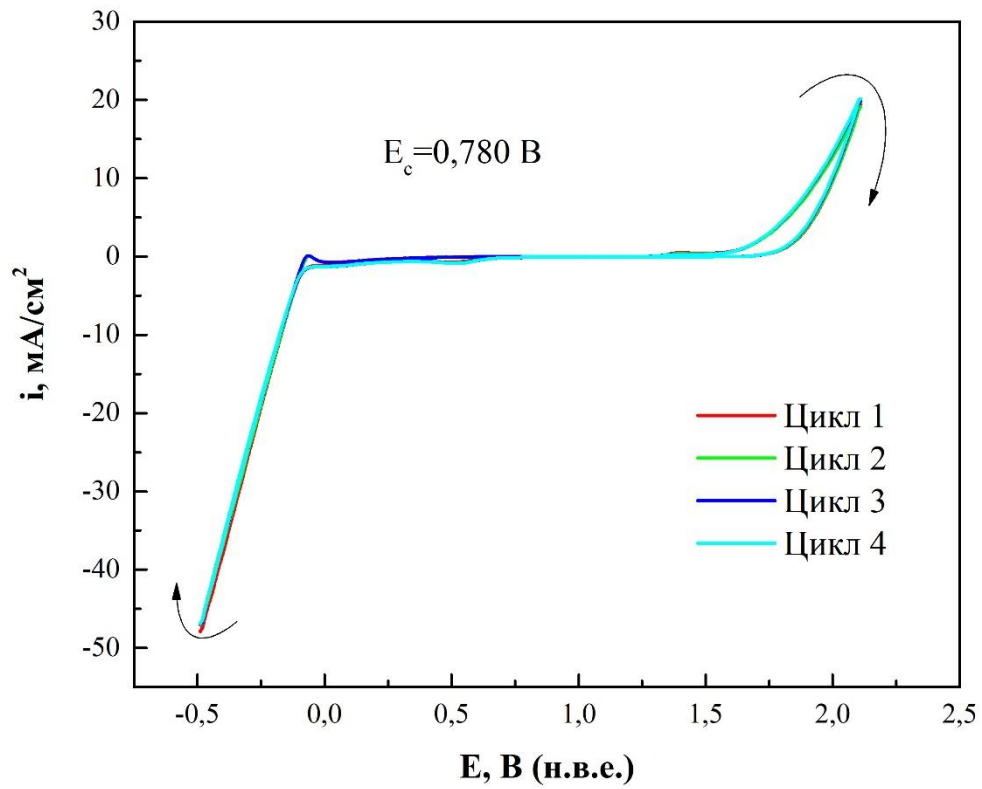


Рисунок 3.22 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-6

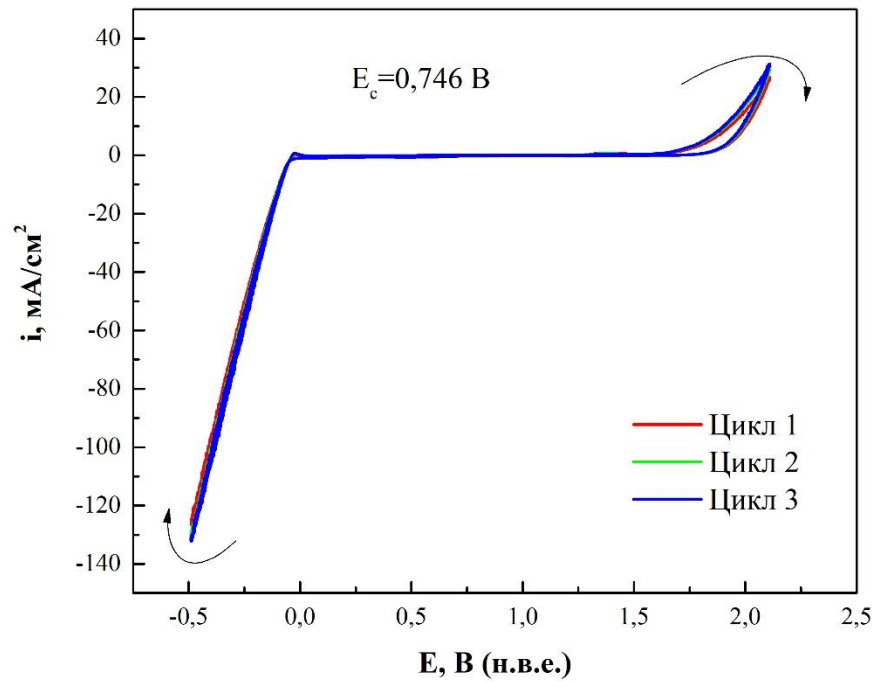


Рисунок 3.23 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-7

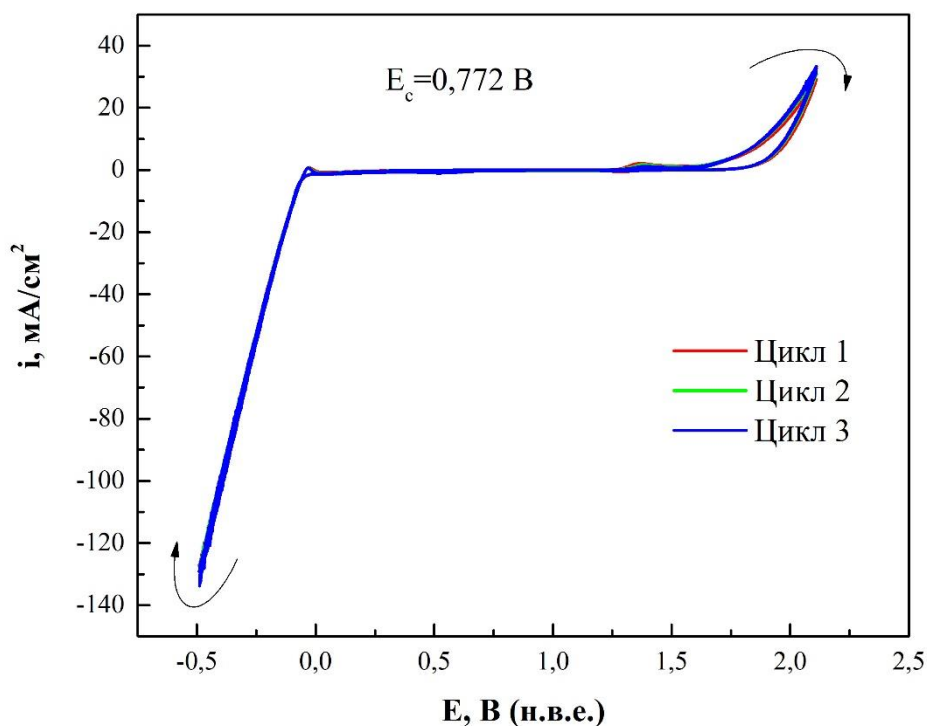


Рисунок 3.24 – Циклічна поляризаційна крива зразку ПСК-8

Основні характеристичні параметри отриманих вольтамперограм, такі як безструмовий потенціал та електрохімічне вікно стабільності твердого електроліту, зведені до таблиці 3.2.

Так як поляризаційні криві є схожими, можна стверджувати, що протонний транспорт у всіх зразка твердого електроліту здійснюється за одним і тим же механізмом. Також, так як підчас термічної обробки сполуки  $\text{Sb}^{5+}$  можуть відновитися до нижчих ступенів окислення, то на поляризаційній криві мали б з'явитися струми, які відповідають за відновлення чи окислення до більш стійкого ступня окислення. У зв'язку з відсутністю таких струмів, можна стверджувати, що стибій знаходиться у ступені окислення +5.

Таблиця 3.2 – Дані поляризаційних досліджень

| Зразок | Е <sub>с</sub> , В | Електрохімічне вікно<br>стабільності електроліту, В |
|--------|--------------------|---|
| ПСК-1  | 0,760              | -0,050...1,60                                       |
| ПСК-2  | 0,780              | -0,065...1,56                                       |
| ПСК-3  | 0,747              | -0,025...1,54                                       |
| ПСК-4  | 0,704              | -0,030...1,50                                       |
| ПСК-5  | 0,744              | -0,011...1,60                                       |
| ПСК-6  | 0,780              | -0,047...1,55                                       |
| ПСК-7  | 0,746              | -0,012...1,59                                       |
| ПСК-8  | 0,772              | -0,011...1,61                                       |

### 3.5 Вплив умов синтезу на концентрацію протонів у твердому електроліті

Дослідження дозволяють оцінити, яка кількість протонів може приймати участь в процесах масопереносу за умов 100 % вологості. Дані рН-метричного титрування наведено на рисунку 3.25

Виходячи з останнього рисунка точки еквівалентності при якій нейтралізовано всі протони, знаходили при рН 7. Концентрацію протонів, яка припадає на 1 г ПСК, розраховували за формулою:

$$[H^+] = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{m(ПСК)}, \frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$$

де  $C(NaOH) = 0,09$  ммоль/мл – концентрація гідроксиду натрію;  $V(NaOH)$  – об'єм гідроксиду натрію, витрачений для повної нейтралізації протонів, мл;  $m(ПСК)$  – маса зразка ПСК, г.

Об'єм гідроксиду натрію затраченого на нейтралізацію протонів та розрахована концентрація протонів приведено в таблиці 3.3.

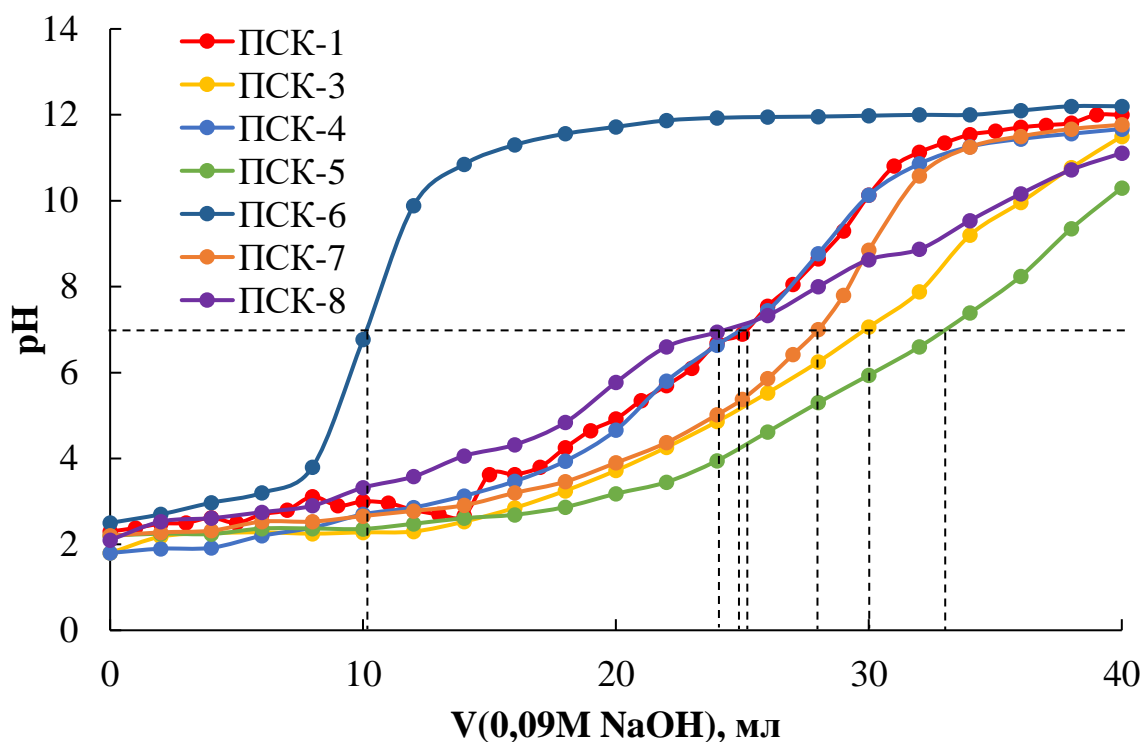


Рисунок 3.25 – Дані рН-метричного титрування зразків ПСК

Таблиця 3.3 – Експериментальні дані для визначення обмінної ємності ПСК

| Зразок | Об'єм NaOH до рН 7, мл | $[H^+]$ , ммоль/г |
|--------|------------------------|-------------------|
| ПСК-1  | 25,2                   | 2,268             |
| ПСК-3  | 29,9                   | 2,691             |
| ПСК-4  | 24,9                   | 2,241             |
| ПСК-5  | 33                     | 2,970             |
| ПСК-6  | 10,1                   | 0,909             |
| ПСК-7  | 28                     | 2,520             |
| ПСК-8  | 24,3                   | 2,187             |

**Висновки до розділу 3.** Аналізуючи вплив методики синтезу на фізико-хімічні властивості твердого електроліту на основі гетерополікислоти стибію можна стверджувати: залежності від методу синтезу можна отримати твердий електроліт різного ступеню кристалізації, стабільності, структурного та хімічного складу; зразок ПСК-1 має найкращу



відтворюваність в наслідок найбільш простої методики синтезу; найкращими твердими електролітами для застосування в прикладній електрохімії є зразки ПСК-1, ПСК-6, ПСК-8; зразки ПСК-2, ПСК-3, ПСК-4, ПСК-5, ПСК-7 не задовольняють вимоги до твердого електроліту внаслідок замалої та нестабільної електропровідності та потребують перевірки в електрохімічних системах чи зможуть вони забезпечити мінімум для проходження електрохімічних реакцій.

## РОЗДІЛ 4 ЗАСТОСУВАННЯ ТВЕРДИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ В ПРИКЛАДНІЙ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

### 4.1 Гальванічні елементи з газовою деполяризацією на основі твердого електроліту

На основі попередніх досліджень на базі зразків ПСК, які продемонстрували найвищу електропровідність та стабільність, було виготовлено чутливі елементи двоелектродного сенсора хлору. Дослідження перехідних процесів, що перебігають в чутливих елементах сенсорів за подачі хлор-повітряної суміші, показано на рисунку 3.25. Значення фоновому струму ( $I_f$ ), граничного дифузійного струму ( $I_d$ ), час перехідних процесів ( $\tau_{0,9}$ ) наведено в таблиці 4.1.

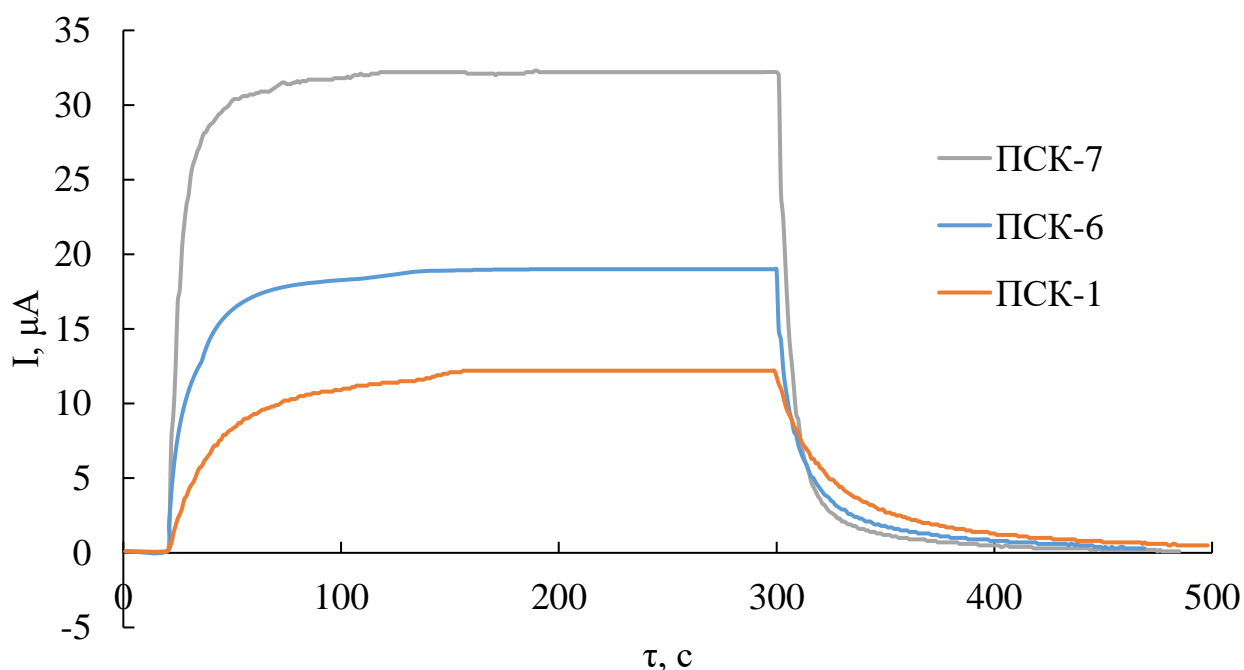


Рисунок 4.1 – Результати випробування чутливих елементів на різних зразках ПСК під дією подачі хлор-повітряної суміші з концентрацією хлору 5 ppm

Найбільше значення дифузійного струму та найменше значення тривалості перехідних процесів має зразок ПСК-7, що свідчить про високу

рухливість протонів через вміст в своїй структурі  $\text{PO}_4^{3-}$ , які виступають в ролі гідратоутворюючих агентів і підтримують великий вміст води, це добре видно на СЕМ-зображенні.

Чутливий елемент на базі зразка ПСК-6 показав задовільні метрологічні характеристики. Якщо приймати до уваги результати рН-метричного титрування, то зразок має найменшу концентрацію протонів. З цього випливає, що концентрація протонів не відіграє визначальну роль у фізико-хімічних властивостях твердого електроліту, більш важливою є кристалографічна структура та протяжність водневих ланцюгів, по яких відбувається масоперенос.

Таблиця 3.4 – Значення метрологічних характеристики чутливих елементів

| Зразок | $I_f$ , $\mu\text{A}$ | $I_d$ , $\mu\text{A}$ | $\tau_{0,9}$ , с | Нормування<br>струмового сигналу,<br>$\mu\text{A/ppm}$ |
|--------|-----------------------|-----------------------|------------------|--|
| ПСК-1  | 0,1                   | 12,2                  | 81               | 2,44   |
| ПСК-3  | -1,4                  | 3,6                   | 40               | 0,72   |
| ПСК-6  | 0,1                   | 19                    | 36               | 3,8  |
| ПСК-7  | -0,1                  | 32,3                  | 22               | 6,44   |
| ПСК-8  | -0,1                  | 3,01                  | 280              | 0,6  |

Модифікування ПСК сполуками цирконію негативно впливає на масоперенос в структурі твердого електроліту через значну енергію координаційних зв'язків центральної молекули гідроксиду цирконію із оточуючими молекулами води, що призводить до порушення цілісності водневої сітки і ускладнює протонний транспорт.

Чутливі елементи на основі зразків ПСК-2, ПСК-4, ПСК-5 характеризувались дуже низьким значенням нормування струмового сигналу, що пов'язано із малою електропровідністю через відсутність розгалуженого ланцюга струмопровідних частинок

## 4.2 Електрохімічна комірка на основі твердого електроліту

Іншим напрямком застосування твердих електролітів є використання їх для електролізу з отриманням газоподібних речовин. Такий спосіб дозволяє зменшити втрати напруги за рахунок відсутності падіння напруги на розділовому елементі, необхідному для попередження змішування продуктів реакцій, оскільки дифузія газоподібних речовин через твердий електроліт набагато менша, ніж через рідкий.

Перевірку можливості застосування синтезованих зразків ПСК як твердого електроліту для отримання водню електролізом проводили з використанням комірки, яка складалась із електродів, виготовлених з порошкоподібного титану, активованого платиною у кількості 20 мг/г Ті, між якими розташовували шар твердого електроліту завтовшки 1 мм з 2,0 г ПСК з 0,2 г полімерного зв'язуючого. Комірку встановлювали у корпусі з оргскла, а струм підводили за допомогою ніобієвих струмопідводів.

Залежність струму від напруги прикладеної до електрохімічної комірки показано на рисунку 4.2.

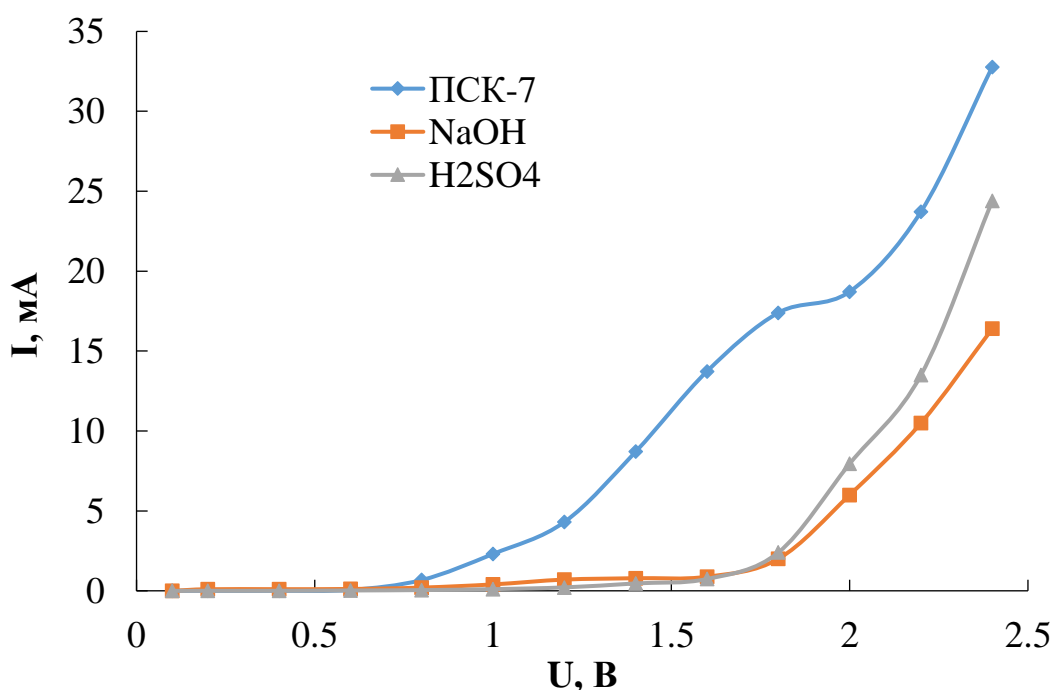


Рисунок 4.2 – Вольтамперна залежність електрохімічної комірки

Наявність струму до теоретичної напруги розкладу води пов'язано з омічними процесами в мембрані. При досягненні напруги у 1,2 В струм починає різко зростати, що пов'язано з відновленням протонів на катоді, та окислення води на аноді. При цьому подальше збільшення напруги призводить майже до лінійної зростання струму. Встановлено, що вихід за струмом перевищував 90 %.

Електрохімічна комірка для отримання водню на основі зразка ПСК-7 показала найкращі вольтамперні характеристики, як і в хімічному джерелі струму. З цього випливає, що модифікування твердого електроліту на основі гідрату гетерополікислоти стибію ортофосфорною кислотою покращує фізико-хімічні властивості та дозволяє використати його в створенні електрохімічних пристроїв.

Для порівняння було виконано наступний дослід. Електрохімічну комірку виготовляли, як і в попередніх дослідках але як матеріал діафрагми використали суміш з 0,8 г  $ZrO_2$  та 1 г полімерного зв'язуючого який був просочений розчинами 15 %-вого NaOH та 4М  $H_2SO_4$ . Товщина діафрагми дорівнювала товщині ПСК. Порівнювати зі вольтамперними характеристиками зразка ПСК-7, то діафрагма на основі оксиду цирконію поступається гетерополікислоті стибію в наслідок того, що рухливість протонів є більшою. Більше значення струму в присутності сульфатної кислоти в порівнянні з гідроксидом натрію пов'язано з більшою рухливістю протонів чим гідроксид-іонів. Порівнюючи струми в ПСК-7 та діафрагмі просоченій сульфатною кислотою то у твердому електроліті на основі гетерополікислоти стибію концентрація протонів та суцільність водневих ланцюгів є більшою.

**Висновок до розділу 4.** Показано можливість використання твердого електроліту у хімічних джерелах струму з газовою деполяризацією та в електрохімічній комірці для отримання водню. Найкращим твердим електролітом з отриманих зразків був ПСК-7 гідрат гетерополікислоти

стибію модифікований ортофосфорною кислотою. Фосфат іони виступають гідратуотримуючими агентами, які забезпечують високу та стабільну електропровідність твердого електроліту.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено структурну формулу, кристалографічну групу, параметри елементарної комірки отриманих гетерополікислот стибію та її модифікацій. Методом рентгенофазового аналізу показано, що майже всі отримані зразки є кристалічними або частково кристалічними з аморфними включенням.

2. Аналізуючи СЕМ-зображення зразків гетерополікислоти стибію показано вплив термічної обробки, що збільшує кристалічність осаду і зменшує розмір кристалів. Зразки без термічної обробки були аморфні та мали більші розміри через наявність великої кількості води, що призводило до злипання кристалів. Вплив модифікатора помітний у випадку застосування ортофосфорної кислоти – в результаті утворюється дуже дрібнодисперсний осад, схильний до злипання.

3. Вимірювання електропровідності зразка ПСК-1 показав високу стабільність в часі. Питомий електричний опір обернено пропорційно залежить від вологості навколишнього середовища.

4. Дослідження електрохімічної поведінки твердого електроліту методом циклічної вольтамперометрії показало вікно електрохімічної стабільності зразків ПСК яке знаходилося в діапазоні потенціалів - 0,065...1,6 В. Встановлено що стибій в твердому електроліту в одному ступеню окислення.

5. Проведено оцінку концентрації протонів які припадають на одиницю маси гетерополікислоти стибію. Встановлено, що масоперенос в більшій мірі залежить від структури гетерополікислоти, чим від концентрації протонів.

6. Показано можливість застосування гетерополікислоти стибію в хімічному джерелі струму з хлорною деполяризацією. Досліджено метрологічні характеристики чутливих елементів сенсора хлору.

Встановлено, що зразок ПСК-6 з хімічною формулою  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,15\text{H}_2\text{O}$  та структурою типу пірохлору має найкращі метрологічні характеристики, з часом перехідних процесів в 36 с та значення дифузійного струму 19 мкА. Показано вплив модифікатора ПСК у випадку використання ортофосфорної кислоти спостерігається позитивна динаміка покращення метрологічних характеристик (час перехідних процесів 22 с, дифузійний струм 32,2 мкА); у випадку використання оксохлориду цирконію спостерігалось негативне погіршення.

7. Показано перспектива використання ПСК, як твердого електроліту до добування водню. Застосування гетерополікислоти стибію для мембранного електролізу води показало вихід за струмом більше 90 %. Даний метод потребує подальшого дослідження та вдосконалення.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Хладик Дж. Физика электролитов: Процессы переноса в твердых электролитах и электродах / Дж. Хладик, Ф.К. Фонг, Г. Амсел. и др.; Ред. Дж. Хладик; [пер. с англ. И.Н. Грознова и др.; под ред. Я.М. Колотыркина]. – М.: Мир, 1978. – 555 с.
2. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. / Антони Р. Вест; [Пер. с англ. А. Р. Кауля, И. Б. Куценка; под. ред. Ю.Д. Третьякова]. – М. : Мир, 1988. – 2 ч., 336 с.
3. Иванов-Шиц, А.К. Ионика твердого тела: в 2 т. / А.К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2000. – 1 т., 616 с.
4. Чеботин, В.Н. Электрохимия твердых электролитов / В. Н. Чеботин, М. В. Перфильев; под. ред. В. Н. Чеботина. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
5. Иванов-Шиц А. К. Ионика твердого тела: в 2 т. / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2010. – 2 т., 1000 с.
6. Левин, А.И. Теоретические основы электрохимии / А. И. Левин. – 2-е изд., перераб. – Гуревич, Ю. Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич. – М.: Наука, 1986. – 176 с. М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
7. Пономарева, А. А. Современное состояние и перспективы изготовления и эксплуатации топливных элементов, работающих на метане (обзор) / А. А. Пономарева, А. Г. Иванова, О. А. Шилова, И. Ю. Кручинина // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – № 1. – С. 7-32.
8. Mahato, N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta [et al.] // Progress in Materials Science. – 2015. – Vol. 72. – P. 141-337.
9. Пат. 2422952 Российская Федерация, МПК51 H01M 8/12, C04B 35/48, B82B 1/00. Объемный твердый электролит для высокотемпературных электротехнических устройств и способ его изготовления / А.С. Липилин,

С.Н. Шкерин, А.В. Никонов, А.В. Спирин, В.В. Иванов, С.Н. Паранин, В.Р. Хрустов; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт электрофизики Уральского отделения РАН (ИЭФ УрО РАН). – № 2010116056/07 ; заявл. 22.04.2010 ; опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18. – 11 с.